

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.

PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 494

TOME XVII

FÉVRIER 1906

L'industrie des couleurs et des vernis en 1904

L'industrie des vernis, en particulier, a traversé en 1904 une crise assez sérieuse, par suite de la hausse considérable des matières premières, principalement de l'essence de térébenthine.

Industrie des couleurs

La fabrication du lithopone est toujours étudiée avec un grand soin par les industriels allemands. On sait que l'on reproche surtout à cette couleur blanche de ne pas être très résistante à l'extérieur et de changer de nuance sous l'influence de la lumière. Pour remédier à ces deux défauts, l'importante usine *Chemische Fabrik Marienhütte* (1) n'emploie dans sa fabrication que des corps exempts de chlore et arrive à ce résultat en purifiant à l'aide du permanganate de soude.

Déjà, l'année dernière, nous avons signalé un brevet utilisant l'amiante dans la préparation d'une couleur blanche. Le silicate d'aluminium est indiqué dans la composition suivante : (2)

Silicate d'aluminium . . .	50
Oxyde de zinc	20

1. Brevet 334 944, 6 janvier 1904.

2. Couleur à l'huile. *Revue des Produits chimiques*, 1904, n° 48.

Chlorure de baryum	8
Huile de lin	22

Il paraît étrange de voir l'auteur introduire un sel soluble de baryum, alors que dans la fabrication des couleurs les lavages sont répétés pour éliminer les sels solubles.

Dans le but de perfectionner la fabrication des badigeons (1), on a donné la recette suivante ;

Blanc de Meudon	100 kgr.
Déchets de tapioca	12 »

M. J. Girard (2) indique comme « procédé nouveau et méthode inédite », l'emploi d'un vernis obtenu en dissolvant la colophane dans l'essence de térébenthine, vernis se solidifiant rapidement quand on ajoute des couleurs à base de plomb.

Sans vouloir porter à notre actif cette réaction, nous ferons simplement remarquer que nous l'avons déjà signalée à nos lecteurs de la façon suivante : (3)

« Cet acide abiétique donne un sel de plomb très dur et se formant assez rapidement : c'est pourquoi les vernis contenant de la colophane ne peuvent pas servir à détremper les couleurs à base de plomb, la céruse notamment.

« Quand on délaye de la céruse broyée à l'huile avec un vernis à base de colophane, le mélange par-

1. Badigeon du siècle. *Revue des produits chimiques*, 1904, n° 5.

2. *La Nature*, 1904, p. 382.

3. *Revue de Chimie industrielle*, 1901, p. 261.

faitement fluide au début ne tarde pas à épaissir de plus en plus, pour devenir, au bout de quelques heures, complètement dur. Les peintres disent que le vernis *épaissit* la céruse. Il suffit d'ailleurs d'ajouter à un vernis à la gomme une assez faible proportion de vernis à la colophane pour que le phénomène se manifeste ».

Ces quelques lignes nous permettent de dire que le procédé indiqué par M. Girard n'est ni *nouveau*, ni *inédit*.

Nous avons repris l'étude des solutions de bleu de Prusse dans les mélanges HCl + alcools gras (1) et nous avons montré que l'eau précipitait intégralement le bleu en solution. Les quantités d'eau nécessaires varient avec la richesse des solutions de bleu.

Elles sont indiquées dans le tableau suivant, pour 50 cc. de solution :

Richesse de la solution	cc. d'eau nécessaires	Richesse des solutions	cc. d'eau nécessaires
0,1 0/0	79	0,7 0/0	14,5
0,2 »	46,5	0,8 »	12,5
8,3 »	26,5	0,9 »	11,0
0,4 »	23,5	1,00 »	8,0
0,5 »	20,5	1,50 »	5,5
0,6 »	17,0	2,00 »	2,5

Cette action de l'eau nous a permis d'établir un procédé de dosage que nous avons décrit avec tous ses détails (2). Il suffit de dissoudre 2 gr. du corps contenant du bleu dans le mélange dissolvant (HCl + alcool propylique) filtrer s'il y a de l'insoluble, amener à 200 cc. la solution et précipiter 100 cc. par l'eau. Le bleu est lavé une fois à l'eau puis à l'alcool jusqu'à disparition de réaction acide, séché et pesé sur un filtre taré.

Voici quelques résultats obtenus sur des mélanges connus :

	Quantité de bleu introduite	Quantité retrouvée
1 . . .	70,0 0/0	69,80 0/0
3 . . .	50,0 »	50,20 »
5 . . .	15,0 »	14,80 »
7 . . .	7,5 »	7,45 »
8 . . .	3,0 »	2,70 »

Et, à titre d'exemple, l'analyse d'un bleu charron :

1. Procédé de dosage du bleu de Prusse. *Bull. Soc. Chim.* 3^e s., t. XXXI, p. 391, 1904.
2. Procédé de dosage du bleu de Prusse. *Annales de Chimie analytique*, juin 1904, p. 204.

Humidité	0,22
Insoluble	94,82
Bleu de Prusse	4,30
	<hr/> 99,34

Il ne faut pas oublier que l'insoluble contient toujours un peu de sulfate de chaux et d'oxyde de fer, ce qui explique en partie que l'on ne ferme qu'à 99,34.

Quelques recettes pour enlever les vieux vernis et les vieilles peintures ont encore été préconisées : Un mélange d'acétate d'amyle, d'alcool, d'acétone, de benzine et d'éther de pétrole a été breveté (1).

Le produit suivant est basé sur une observation analogue (2) :

Benzol	48 p. 1/2
Acétone	49 p.
Paraffine	2 p. 1/2

On peut transformer ce liquide en pâte en ajoutant 2 parties de cérésine.

Au point de vue commercial, l'importance du commerce général pour le premier semestre 1904 a été très faible, comparativement au mouvement du second semestre 1903, ainsi qu'il résulte de l'examen des quelques chiffres ci-dessous (1).

Importations		
	2 ^e semestre 1903	1 ^{er} semestre 1904
Outremer.	139.400 kgr.	73.700 kgr.
Bleu de Prusse	76.900 »	35.500 »
Ocres broyées	610.200 »	295.900 »
Verts anglais	90.100 »	48.900 »
Couleurs broyées à l'huile	2.975.000 »	1.421.000 »
Couleurs non dénommées.	3.471.000 fr.	1.374.400 »

Exportations		
	2 ^e semestre 1903	1 ^{er} semestre 1904
Outremer.	1.653.400 kgr.	901.300 kgr.
Bleu de Prusse	68.800 »	35.500 »
Ocres broyées	22.023.900 »	13.731.800 »
Verts anglais	44.400 »	16.200 »
Couleurs broyées à l'huile.	2.959.100 »	1.519.000 »
Couleurs non dénommées.	627.600 »	373.900 »

Industrie des vernis

L'abrasin (2) ou faux bancoulér, donne une huile extraite des graines, ressemblant aux huiles de Bancoul et d'élécocca ; l'huile d'élécocca, d'ailleurs, proviendrait de l'abrasin du Tonkin. L'huile d'abrasin aurait des propriétés encore plus intéressantes ;

1. Brevet américain 447.898. Décembre 1903.
2. *Revue des Produits chimiques*, 1904, n° 16.
3. D'après le *Mercurie scientifique*, 1904.
4. *Revue des Produits chimiques*, 1904, n° 21.

huile siccatrice de densité 0,930 permettant de préparer de beaux vernis :

Vernis intérieur

Copal d'Afrique.	1 k. 400
Huile d'abrasin	2 k.
Essence	1 k. 600

Vernis extérieur

Copal de Madagascar	1 k. 800
Huile d'abrasin	1 k. 600
Essence	1 k. 600

Il est regrettable qu'aucune explication ne soit donnée sur la façon d'incorporer l'huile, car tous les praticiens savent les difficultés que l'on rencontre dans l'emploi d'huile d'éléococca. De plus, on peut se demander pourquoi l'auteur indique moins d'huile pour le vernis extérieur que pour le vernis intérieur.

M. F. Marre (1) a donné une série de renseignements sur la laque du Japon dont on connaît plusieurs qualités. La laque s'extrait, comme on sait, de la sève du *Rhus vernicifera*. On y ajoute de l'orpiment, de l'huile, etc. Suivent des indications sur les divers modes de préparation et sur la façon d'employer la laque ; renseignements contenus en partie déjà dans le mémoire du père d'Incarville et dans celui de M. J. Quin.

Une nouvelle résine a été signalée (2), on l'extrait des fruits d'un dipterix odorata. L'écorce donne un kino.

Le commerce de la gomme laque donne lieu à une industrie très développée (3). Les fabriques sont localisées dans le Bengale et dans les provinces unies d'Agra et Oudh. Au Bengale, on compte 29 usines occupant 1.832 ouvriers et dans les provinces unies 33 usines avec 3.979 ouvriers.

Il est difficile de connaître la production totale ; si l'exportation est intense, une grande quantité de gomme-laque est utilisée sur place par les indigènes.

M. Tschirch qui a donné une méthode pour l'étude des résines, méthode dont nous avons déjà parlé, a étudié, en collaboration avec MM. Viedersadt, Hoch et Horitschoner, différentes résines de pins (4).

Les tableaux ci-dessous donnent les résumés de leurs conclusions :

Résine de Finlande (Pinus silvestris)

Partie soluble dans le carbonate de sodium :

3 acides résiniques	60-62 0/0
-------------------------------	-----------

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Huile essentielle	15 0/0
Silvorésène	20-21 0/0

Traces de principe amer, acide succinique, impuretés 1-2 0/0

Résine de Transylvanie (Pinus vulgaris)

Partie soluble dans le carbonate de sodium :

4 acides résiniques	52 0/0
-------------------------------	--------

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Huile essentielle	30 0/0
Picorésène	15 0/0

Traces de matière amère, acide succinique, matière colorante eau et impuretés 3 0/0

Résine d'Amérique (Pinus palustris)

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

4 acides résiniques	64-69 0/0
-------------------------------	-----------

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Résène	10 0/0
Huile essentielle	20-22 0/0

Principe amer, impuretés et eau 2-3 0/0

La préparation synthétique des corps résineux a été tentée déjà par un certain nombre de chimistes. M. Blumer (1) prétend avoir résolu le problème industriellement en condensant des phénols avec de la formaldéhyde, en utilisant des oxyacides organiques comme agents de condensation. Dans une chaudière à revêtement de plomb on traite : 155 kgr. d'acide tartrique, 150 kgr. d'une solution de formaldéhyde à 40 0/0. On chauffe doucement puis on ajoute 195 k. d'acide carbolique et on continue à chauffer modérément. Quand la réaction est terminée le produit résineux surnage sous forme de masse huileuse. On lave dans l'eau chaude ammoniacale puis on verse dans l'eau froide pour faire figer.

En remplaçant l'acide carbolique par 290 kgr. d'α-naphtol, on obtient de suite une résine rouge durcissant rapidement.

M. Abelman (2) prétend obtenir des vernis beaucoup plus durs en substituant à l'huile de lin, dans la fabrication des vernis à la colophane, des mélanges d'huiles minérales et de benzines lourdes.

M. Terrisse (3) a fait breveter un procédé de disso-

1. Procédé de préparation synthétique des corps résineux. Brevet n° 329.992, août 1903.

2. Procédé de fabrication de vernis à dessiccation rapide. Brevet n° 388.807, août 1904.

3. Procédé de dissolution des gommages durs et demi-durs. Brevet n° 334.300, octobre 1904.

1. *Revue de Chimie pure et appliquée*, 1904.

2. *Comptes rendus. Fer.* 1904.

3. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, p. XXXIX.

4. *Moniteur Scientifique*, 1904, p. 424 et suivantes.

lution qui marque une ère toute nouvelle dans l'industrie des vernis. Il a reconnu que l'action des phénols et de la naphthaline, en vase clos, sous pression de quelques atmosphères, à des températures variant entre 250 et 290, permettait de rendre *tous* les copals solubles, sans aucune perte. Après action du dissolvant, il suffit d'ajouter de l'huile de lin, de chasser le dissolvant par ébullition dans un vide partiel et de terminer le vernis à la façon ordinaire. L'étude a été faite d'une façon très complète.

- I. 1 kgr. kamerun
3 kgr. de phénol (récupéré à la distillation).
1/2 kgr. huile de lin.

Rendement 1 kgr. 410.

- II. 1 kgr. zanzibar
3 kgr. naphthaline (récupérée à la distillation).
1 kgr. huile de lin.

Rendement 1 kgr. 945.

On comprend aisément que les vernis obtenus soient très pâles et que l'on conserve au copal non pyrogéné toute sa dureté. Ce procédé constitue le plus grand perfectionnement introduit, depuis fort longtemps, dans l'industrie des vernis.

Dans le même ordre d'idées, MM. Tixier et Rambaud (1) ont indiqué une méthode qui mérite également de fixer l'attention. Pourtant, une réserve indiquée dans le brevet même, n'est pas sans inquiéter un peu : « Les gommes dures elles-mêmes, se dissolvent en *majeure partie* ». On utilise le terpinéol dont l'action dissolvante très marquée a été signalée déjà. La description du procédé est d'ailleurs assez vague dans le mémoire descriptif.

M. Tixier (2) a donné une théorie nouvelle de la fabrication des vernis. Elle nous paraît, dans l'état actuel, assez peu nette, et embrouiller davantage une question qui l'est déjà passablement.

Les points de fusion indiqués par l'auteur sont en désaccord complet avec ceux fournis par tous les auteurs. Pour notre part, nous n'avons jamais vu, par exemple, de zanzibar fondant à 178°. Parlant de l'analyse des vernis, M. Tixier ajoute : « alors on ne trouve que des traces d'huile dans des vernis en contenant 60 0/0 de l'extrait sec ». Il s'agit de l'épuisement à l'alcool amylique d'un vernis desséché. Nous avons montré ici même, par de nombreux exemples, que l'assertion de M. Tixier n'est pas

1. Procédé de fabrication des vernis par dissolution directe des gommes sans fusion préalable. Brevet n° 334.430. décembre 1903.

2. Essais sur les vernis. *Moniteur Quesneville*, juin 1904.

exacte et que l'on peut parfaitement doser l'huile par épuisement à l'alcool amylique.

M. F. Marre (1) a consacré un article aux vernis pour luthiers. Il rappelle tout ce qui est connu déjà et ajoute que dans les vernis de Crémone il devait entrer le vernis du Rhus vernificera.

En terminant, nous donnerons le tableau des importations et exportations des vernis et des matières premières (2) :

Importations		
	2 ^e semestre 1903	1 ^{er} semestre 1904
Huile de lin	4.504.800 kgr.	875.500 kgr.
Résines	2.770.200 »	1.174.500 »
Essence de térébenthine . .	848.400 »	428.600 »
Gemmes de résines brutes (colophanes, brais, etc.) .	4.345.000 »	20.700 »
Vernis gras	1.235.800 »	671.700 »
Exportations		
	2 ^e semestre 1903	1 ^{er} semestre 1904
Huile de lin	4.803.600 kgr.	2.592.200 kgr.
Résines	877.900 »	436.600 »
Essence de térébenthine . .	7.734.600 »	3.640.300 »
Gemmes de résines brutes (colophanes, brais, etc.) .	24.312.100 »	20.184.400 »
Vernis gras	1.566.700 »	884.090 »

CH. COFFIGNIER.

A PROPOS DU DOSAGE

DE

L'ACIDE TARTRIQUE INDUSTRIEL

Par M. le D^r P. CARLES, lauréat de l'Institut.

Un négociant a fait l'expérience suivante : ayant à acheter un gros lot de matières tartreuses mixtes — par ce mot nous entendons formées à la fois de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse — il a échantillonné le tout avec les précautions requises en pareil cas (3), et de cet échantillon il a fait six parts semblables, portant les numéros de 1 à 6. Deux ont été envoyées à M. X..., chimiste tartrier italien ; deux autres à M. Y..., chimiste tartrier français, et les deux dernières à M. Z..., autre chimiste tartrier français.

Chacun des trois, ignorant la similitude des deux paquets, a indiqué le même rendement pour les deux échantillons qu'il a analysés, ce qui constitue un succès pour tous. Mais entre X... et Y... il y avait

1. Le vernis des violons. *Cosmos*, 1904, p. 344.

2. D'après le *Mercure Scientifique*, 1904.

3. Voir à ce sujet : *Les Dérivés tartriques du vin*, par le docteur P. Carles, 3^e édition, p. 75, éditeurs Feret et fils, Bordeaux.

une différence de près de deux degrés, et entre Y... et Z..., une différence à peu près égale ; de telle sorte que, entre les chiffres de X... et Z... il y avait un écart de près de quatre degrés. Les personnes au courant de la valeur marchande de ces matières, ne pourront s'empêcher d'être émuës à la lecture de pareils résultats, surtout quand elles songeront, ainsi qu'il a été dit, qu'il s'agissait d'un gros lot de marchandises.

*
*
*

Quelles peuvent être les causes de ce désaccord ? Pour les pressentir nous allons passer en revue les temps d'opérations les plus aléatoires de la méthode Goldemberg et Géromon, 1898 (1), qui avait été imposée aux trois experts.

Acide chlorhydrique. — Les différences de densité de l'acide employé ne sont guère inquiétantes, ici, vu que les tartrates réduits en poudre très fine sont aisément solubles dans l'acide, surtout très étendu.

Jeaugeage. — L'auteur de la méthode ayant eu soin de recommander de s'assurer que la mesure de 50 centimètres cubes est bien la moitié de celle de 100 centimètres cubes, volume que l'on donne à la dissolution chlorhydrique, il est probable que nul n'oublie cette vérification.

Transformation de tartrate de chaux en tartrate neutre de potasse. — C'est là, à notre sens, un des points les plus sujets à erreur. Lorsque en effet, selon l'usage ordinaire, on verse le carbonate de potasse dans la liqueur chlorhydrique, il y a souvent précipitation des sels de chaux, et cette précipitation est d'autant plus rapide et abondante, que le tartrate de chaux occupe plus de place dans le mélange. Or, quoique à notre instigation, M. Goldemberg ait recommandé, en 1898, de s'assurer que le liquide reste alcalin jusqu'à la fin, rien n'indique de façon précise, au bout des dix minutes d'ébullition, que la conversion de chaux en tartrate potassique est complète. *Voilà pourquoi*, quand la matière première est riche en tartrate de chaux, si on met le résidu lavé au contact de l'acide acétique, on constate qu'il y a toujours une part qui ne se dissout pas, et que c'est bien là du tartrate de chaux (2).

C'est pour remédier à cet état de choses que nous avons proposé de verser non le carbonate de potasse dans la solution chlorhydrique, mais de faire l'inverse, lentement et à froid, puis de faire bouillir vingt-cinq minutes au lieu de dix.

Cette modification présente l'avantage suivant :

(2) Voir même traité, pp. 117 à 125.

(1) Voir *Dérivés tartriques du vin*, pp. 121-123-124.

1° Dès les premières affusions de liqueur acide, le carbonate de potasse est transformé en bicarbonate ;

2° Ce bicarbonate ne précipite pas les sels de chaux, si bien qu'au moment de l'introduction des dernières gouttes d'acides, tout est encore généralement en dissolution ;

3° En chauffant ce liquide, sans cesser d'agiter à la main, les bicarbonates se dissocient, le gaz carbonique se dégage avec la vitesse que l'on veut ; et des sels de chaux qui se séparent à l'ébullition, nulle parcelle n'échappe à l'action du carbonate alcalin ;

4° Ces parcelles sont si ténues, que l'ébullition a lieu tranquillement jusqu'à la fin et sans aucun de ces soubresauts inquiétants qui se manifestent quand on procède comme plus haut ;

5° Enfin, la conversion du tartrate de chaux est complète, comme chacun peut le vérifier, ainsi qu'il a été dit.

Transformation du bitartrate. — La séparation du tartrate neutre de potasse, les lavages, l'évaporation à point de la liqueur et la transformation du tartrate neutre en bitartrate par l'acide acétique ne comportent aucune cause sérieuse d'erreur.

Lavage du bitartrate. — Les uns pratiquent par dilution dans la capsule même les dix à douze lavages à l'alcool nécessaires pour enlever l'acide acétique adhérent et ne passent le précipité sur le papier conique qu'à la fin. D'autres préfèrent opérer l'ensemble de ces lavages sur le filtre même par lixiviation. Nous avons toujours considéré le premier mode comme plus sûr ; car lorsque la matière est gommeuse ou pectineuse, l'alcool passe sans pénétrer au centre du cône qui conserve alors son acide acétique.

Dissolution du bitartrate. — L'auteur dit de la passer dans un gobelet ou vase conique et de l'y dissoudre avec l'eau chaude du rinçage de la capsule ; mais il nous semble plus prudent de le replacer dans sa capsule originelle où l'on n'a pas à craindre l'action de l'alcalinité du verre, à moins que ces vases n'aient longtemps bouilli avec l'eau chlorhydrique, ainsi qu'il est bon de le faire, quand on les réserve à ces essais tartriques.

Solution alcaline titrée. — Tout le monde est d'accord pour ne la composer qu'avec de la soude exempte de carbonate ; mais il ne faudrait pas oublier, qu'à notre instigation encore, M. Goldemberg a recommandé de se servir pour la titrer de bitartrate pur et non d'acide oxalique ou sulfurique

exactement titrés eux-mêmes (1), comme on le faisait en général il y a quinze ans à peine.

Bitartrate de potasse pur étalon. — Nous affirmons qu'il n'est pas aussi aisé qu'on le pense d'obtenir un sel qui mérite bien ce nom et dont la pureté est ici cependant d'importance majeure. On nous a dit d'y arriver en faisant digérer de la crème de tartre riche, réduite en poudre très fine, dans de l'eau chlorhydrique et lavant ensuite à l'eau distillée. Mais nous avouons humblement qu'en employant 500 d'eau chlorhydrique au 1/10 pour purifier 400 de crème de tartre riche et en poudre très fine tamisée par deux digestions, et en lavant ensuite avec deux litres d'eau, nous avons pu obtenir malgré une perte de 20 0/0, qu'un bitartrate à 99,33 0/0. Nous croyons donc urgent de préparer ce bitartrate étalon par synthèse, ainsi qu'il suit :

Dans un litre d'eau distillée, on fait dissoudre à chaud 100 d'acide tartrique ; on filtre et on divise en deux parties égales. Dans l'une d'elles bouillante on ajoute une solution faite à froid de carbonate de potasse pur dans l'eau distillée et filtrée, jusqu'à cessation d'effervescence. Puis on met par-dessus l'acide tartrique tenu en réserve, lentement et sans cesser d'agiter avec une spatule de verre. On laisse refroidir, on décante et on lave le dépôt à l'eau distillée chaude. Ce produit desséché est pur, mais il est hygroscopique.

Pour y remédier on le fait redissoudre dans l'eau distillée bien bouillante et on décante la solution dans d'autres capsules de porcelaine. Le lendemain on sépare les eaux mères, on lave à l'eau distillée, on égoutte et après avoir concassé les cristaux s'ils sont trop gros on sèche jusqu'à poids constant au bain-marie.

Voilà un étalon bien sûr et qui mérite confiance pour titrer la liqueur sodique.

Burettes. — Il y a longtemps que nous avons dit avec d'autres, combien il fallait se méfier des instruments jaugés du commerce. Les burettes sont du nombre. Aussi est-il indispensable de consacrer toujours les mêmes, à la fois : 1° au titrage de la liqueur sodique, et 2° au titrage du bitartrate séparé du goldemberg. Quand on songe aux différences que produisent sur la valeur d'un wagon de marchandises quelques dixièmes de degrés de cet instrument, on trouve que cette précaution mérite d'être prise en considération.

Indicateurs. — Goldemberg préconise le papier de

(1) Voir *Dérivés tartriques*, p. 83.

tournesol sensible, d'autres trouvent que la phénol-phthaléine indique plus sûrement la limite de la saturation. Nous sommes de ces derniers, mais à la condition absolue comme avec tous les témoins du reste, d'opérer avec le bitartrate inconnu de la même façon qu'avec le bitartrate pour étalon, c'est-à-dire, autant que possible avec les mêmes poids de matière, un même volume d'eau, chauffée à la même température et avec un nombre égal de gouttes d'indicateur.

* *

Telles sont les observations que nous avons notées durant une longue pratique de cette méthode de dosage de l'acide tartrique dans les matières tartriques du commerce. Elle mérite assurément, sauf quelques exceptions (1), que l'on considère comme conformes à la vérité les résultats qu'elle donne ; mais les détails ci-dessus disent hautement qu'il est nécessaire pour cela de l'avoir longtemps mise en usage ; car, on vient de le voir, elle comporte des causes d'erreur dans les deux sens.

LE THERMOLÉOMETRE

Appareil pour déceler la falsification des huiles d'olive et des autres huiles végétales (2).

De toutes les substances alimentaires, l'huile d'olive est celle dont les falsifications sont les plus nombreuses et les plus variées ; aussi les chimistes ont-ils cherché depuis longtemps des moyens simples et nouveaux pour déceler ces falsifications. Mais, malgré leurs efforts, ils n'ont pas encore trouvé de méthode sûre, d'une application simple et facile, pour atteindre ce but. On a trouvé, il est vrai, des réactions nettement caractéristiques pour les trois falsifications les plus fréquentes de l'huile d'olive. Ainsi, le moyen de reconnaître avec certitude la présence de l'huile de coton nous est fourni par les réactions de Becchi, de Milliau, de Halphen, de Tortelli et Ruggieri ; celle de l'huile de sésame par les méthodes de Beaudouin, de Villavecchia et Fabris, de Tambon, de Soltsien. On peut de même déceler sûrement la présence de l'huile d'arachide par l'essai de Renard-Tortelli, de Bellier. Mais, les fraudeurs ont trouvé à leur tour des procédés pour rendre ces réactions illusoires, et qui consistent à soumettre l'huile de coton à une température de 150° C. pendant deux heures, à traiter l'huile de sésame par le noir animal, l'huile

(1) Voir *Dérivés tartriques*, 3^e édition, pp. 123 à 125.

(2) D'après le prof. M. Tortelli, *Chem. Ztg.*, 1905, p. 530 et suiv.

d'arachide par le froid de manière à en séparer la stéarine. Ces huiles, ainsi traitées, peuvent être mélangées avec l'huile d'olive sans que les réactions connues permettent de les déceler avec certitude. Si nous ajoutons que ces trois huiles servent à falsifier, non seulement l'huile d'olive, mais encore les huiles de navette, de colza, de pavot, de tournesol, de raisin, de maïs, etc., nous ne pouvons plus prétendre posséder une réaction sûre, infaillible, pour nous y reconnaître dans ces nombreuses adultérations. Pour les reconnaître sûrement on ne doit se baser ni sur les réactions colorantes, ni sur les réactions réductrices, telles qu'on les applique dans la technique, mais uniquement sur les bases essentielles, qui consistent dans la détermination des acides gras ; celle-ci nous fournit en réalité deux procédés différents de déceler les falsifications, savoir : celui de la détermination de la quantité de l'élément qui est nécessaire pour saturer les acides gras de l'échantillon, et la détermination de la chaleur produite dans cette saturation.

La première méthode est actuellement employée par la plupart des chimistes ; elle consiste dans la



Fig. 1.

détermination de l'indice d'iode, de l'indice d'iode relatif d'après les procédés de Hübl, Waller et Wijs, ou de l'indice d'iode absolu d'après les procédés de Wallenstein et Tortelli. La détermination de ces constantes est très circonstanciée et délicate ; elle ne peut être effectuée que par des chimistes exercés, exige beaucoup de temps (plus d'un jour) et revient cher. La seconde méthode, c'est-à-dire la détermination de l'indice thermique, est aussi simple que rapide. Ce procédé, inventé par Maumené, a été étudié successivement par Fehling, Muter, Casselmann, Allen, F. Jean, Archbutt, Thomson, Tortelli, Mitchell et Shermann.

Le thermoléomètre semble devoir constituer un progrès dans cet ordre d'idées. Cet instrument se compose de deux parties : 1° d'un vase à doubles

parois (fig. 1) entre les quelles on a fait le vide. De cette manière, la chaleur qui se dégage dans l'intérieur du vase ne se communique pas à la paroi extérieure, ainsi que le montre l'expérience, ce qui supprime toute perte de chaleur par conductivité ; 2° d'un thermomètre à agitateur représenté par la figure 2. Ce thermomètre est assez sensible ; il est construit de telle sorte que son agitateur, composé de deux paires d'ailettes, plonge exactement dans le milieu de la masse d'huile. En imprimant à l'instrument un mouvement alternatif de gauche à droite et de droite à gauche, on obtient facilement une température constante dont il est facile de mesurer le degré.

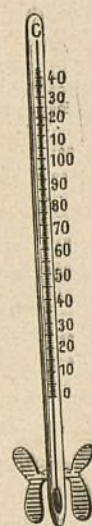


Fig. 2.

Exécution de l'essai. — Pour essayer une huile avec le thermoléomètre, on prélève avec une pipette graduée 20 cm³ d'huile qu'on laisse couler dans le vase, on y plonge le thermoléomètre et agite l'huile pendant environ une minute, on note la température indiquée par l'instrument. La première partie de l'essai est terminée.

Avec une autre pipette on prélève 5 cm³ d'acide sulfurique qu'on fait couler dans l'huile en agitant celle-ci doucement et sans discontinuer. Pendant l'écoulement de l'acide sulfurique de la pipette, qui dure 30 secondes, la température de l'huile s'élève ; on continue d'agiter jusqu'à ce qu'elle ait atteint le point maximum auquel elle se maintient alors pendant environ deux minutes pour ensuite baisser lentement. Le point maximum auquel s'élève le mercure désigne la température finale des essais, et la différence entre la température initiale et la température

finale désigne l'indice thermique de l'échantillon d'huile.

Supposons que la température initiale pour le mélange d'huile et d'acide soit 20° C., et la température finale 64° C.: l'indice thermique sera représenté par la différence entre les deux, soit $64 - 20 = 44$. Il résulte de là que : 1° la température initiale doit être la même pour l'huile et pour l'acide sulfurique ; ces deux liquides doivent donc être placés dans un même local pendant au moins 1/4 d'heure pour être à la même température ; 2° L'acide sulfurique, qui est très hygrométrique, doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air. Quand on a prélevé de cet acide, il est nécessaire de boucher immédiatement le flacon. 3° Pour avoir toujours de l'acide sulfurique de même degré centésimal, on peut, dans les essais avec le thermoléomètre, ajouter à l'huile 20 cm³ d'eau distillée comme correctif. Dans un essai de ce genre fait avec de l'acide sulfurique d'une densité de 1,8413, on a constaté une élévation de température ou un indice thermique de 50°3, avec une latitude de $\pm 0,3$.

Indice thermique. — M. Tortelli appelle indice thermique le nombre de degrés du thermomètre centésimal produits par le mélange à 20 cm³ d'huile et de 5 cm³ d'acide sulfurique d'une densité de 1,8413. De nombreux essais lui ont démontré que les chiffres de l'indice thermique possèdent une valeur scientifique qui mérite toute confiance et donnent lieu aux conclusions suivantes : 1° Le thermoléomètre donne un indice thermique spécial pour toutes les sortes d'huiles (huiles d'olive, de sésame, de maïs, etc.), et cet indice comprend des variations de 1 à 8 unités en plus ou en moins, de sorte qu'il est applicable à toutes les huiles du commerce. 2° L'indice thermique de l'huile d'olive diffère complètement de celui des autres huiles, telles que les huiles de coton, de sésame, de navette, de colza, etc., et toute falsification, quelque faible que soit son importance, est décelée avec une entière certitude. 3° Dans un mélange de plusieurs huiles, chaque huile accuse exactement le même indice thermique. Si 50 cm³ d'huile d'olive, par exemple, qui a un indice thermique de 44°, sont mélangés avec 50 cm³ d'huile de laine dont l'indice thermique est de 78° C., et qu'on fait l'essai de ce mélange, on trouve comme indice thermique $\frac{44 + 78}{2} = 61^\circ$. Ce qui veut dire que si l'on

connaît le genre de la falsification, on peut trouver sa proportionnalité d'après l'équation suivante :

$$x = \frac{100 (G - A)}{B - A}, \text{ où } x = \text{la quantité de la falsifi-}$$

cation, G l'indice thermique du mélange, A et B les indices thermiques de la falsification. La détermination de l'indice thermique d'une huile d'olive conduit donc indirectement au même résultat que la détermination de l'indice d'iode.

Bien que les déterminations faites avec l'oléomètre fournissent des résultats concordants avec ceux de l'indice d'iode, il y a pourtant une exception. L'huile de ricin, par exemple, qui a un indice d'iode faible, mais un indice thermique élevé, est l'huile qui possède la plus grande densité et la réfraction la plus élevée. Lors même que l'indice thermique ne supprime pas complètement toute cause d'erreur, il n'en donne pas moins le moyen, à l'aide de la formule ci-dessus, d'établir exactement l'importance de la falsification.

De ce qui précède on peut tirer les conclusions générales suivantes : a) Pour les huiles non siccatives, telles que l'huile d'olive, etc., dont l'indice d'iode est situé entre 80 et 90, le rapport de l'une et l'autre constante est de 1,84. b) Pour les huiles demi-siccatives, telles que les huiles de navette, de coton, etc., dont l'indice d'iode est compris entre 100 et 110, le rapport des deux constantes est de 1,63 à 1,55. c) Pour les huiles siccatives (huiles de maïs, de noix, de lin, etc.), dont l'indice d'iode est situé entre 125 et 185, le rapport varie entre 1,55 et 1,41. En ce qui concerne spécialement les huiles d'olive falsifiées ou non, on peut déterminer l'indice thermique avec une entière certitude dans tous les cas qui se présentent ; ce procédé, eu égard à sa grande rapidité et à sa simplicité, est infiniment préférable à la méthode de détermination de l'indice d'iode. Bien plus, l'indice thermique donne des résultats d'une exactitude que n'atteint pas l'indice d'iode de Hübl.

Nous donnons dans la table suivante les indices thermiques moyens fournis par différentes huiles essayées par la méthode du thermoléomètre. Pour juger si une huile d'olive ou une autre huile est falsifiée ou non, il est nécessaire d'admettre une petite différence en plus ou en moins eu égard à la grande variété des huiles et aux différences de condition dans lesquelles elles se présentent dans le commerce. Il convient de faire remarquer encore que le degré de rancidité des huiles influe également sur leur indice thermique, qui en est augmenté. Il est, du reste, facile de corriger l'influence de la rancidité, mais il est des cas où l'on ne peut la négliger. Il suffit d'agiter l'huile rance avec de l'ammoniaque ajouté peu à peu jusqu'à léger excès. Il est bon de l'épurer en la mélangeant avec un peu de terre à foulon préalable-

ment séchée à 120°C.; de chauffer ensuite le mélange, de l'agiter et de le filtrer. De cette manière des huiles très rances avant ce traitement, fourniront des indices thermiques très voisins des indices normaux. Les huiles siccatives vieilles donnent toujours un indice thermique un peu inférieur à celui qu'elles donnent à l'état frais; on a du reste observé le même phénomène dans la détermination de l'indice d'iode.

Indices thermo-sulfuriques typiques des huiles.

Désignation.	Indices thermiques des huiles traitées avec de l'acide sul- furique d'une densité de 1,8413 à 0°C.
Huile d'olive	44
» de coton	78,0
» de sésame	71,3
» de colza	61,2
» de navette	60,8
» d'arachide	50,6
» de graines de raisin	73,6
» de maïs	82,0
» de cameline	103,2
» d'amandes	50,7
» d'apricots	60,5
» d'hermelin (?)	70,1
» de noisette	48,0
» de pêche	50,7
» de moutarde	58,6
» de ricin	67,8
» de chanvre	89,0
» de Niger	91,5
» de noix de bancoul	96,0
» de noix	104,0
» de lin	124,4
» de Stillingia	136,2

Le thermoléomètre permet donc d'établir si une huile d'olive est ou non falsifiée; il donne le moyen de reconnaître sûrement la falsification. Mais, comme nous l'avons déjà fait observer plus haut, cet instrument sera également très utile pour déceler les falsifications de toutes les autres huiles. A cet effet, nous avons donné leurs indices thermiques dans le petit tableau qui précède. Si l'on ajoute un volume d'une de ces huiles à un à trois volumes d'huile d'olive dans de petits cylindres, en ayant soin de bien agiter pour obtenir un mélange homogène, on peut en déterminer l'indice thermique d'après la formule que nous avons donnée plus haut.

- (1) Huiles souvent employées pour falsifier l'huile d'olive.
(2) Vendues souvent comme huile d'amandes.
(3) Huiles siccatives.

L'auteur indique la voie qu'il a suivie pour déterminer l'indice thermique de l'huile de cameline. Il a préparé trois mélanges (I, II, III) de cette huile avec de l'huile d'olive dont l'indice thermique était connu, et il a trouvé :

Huile de cameline, 1 p. = 33,3 0/0, 2 p. = 40 0/0, 3 p. = 25 0/0 ;

Huile d'olive, 1 p. = 66,7 0/0, 3 p. = 60 0/0, 3 p. = 75 0/0.

Et comme l'huile d'olive avait un indice thermique de 43,7, l'huile de cameline a l'indice suivant :

Mélange I = $63,4 - (43,7 \times 2/3) \times 3 = 102^{\circ}9$.
» II = $67,6 - (43,7 \times 3/5) \times 5/2 = 103^{\circ}5$.
» III = $58,6 - (43,7 \times 3/4) \times 4 = 103^{\circ}2$.

Indice thermique avec de l'acide sulfurique de concentration variable. — Lorsqu'on est obligé d'employer de l'acide sulfurique de concentration autre que celle que nous avons donnée comme type, on peut opérer comme suit : Le petit tableau ci-dessous contient les indices thermiques exacts que donnent les huiles d'olive, de colza et de coton avec de l'acide sulfurique de différentes densités; dans ce même tableau sont indiquées les élévations de température que produit cet acide sulfurique dans l'essai en blanc, avec 20 cm³ d'eau distillée au lieu d'huile. A l'aide de ce tableau on peut employer un acide sulfurique de densité quelconque, mais en faisant préalablement un essai en blanc dans chaque cas.

Le chiffre thermique de l'eau et la concentration de l'acide sulfurique sont donnés dans le tableau suivant :

Acide sulfurique	Essai en blanc avec de l'eau	Indice thermique		
		de l'huile d'olive	de l'huile de colza	de l'huile de coton
1,8413	50,4	44,1	60,4	78,8
1,840	48,4	42,0	57,5	75,4
1,838	46,3	39,2	54,3	71,8
1,835	44,8	37,7	51,5	68,8
1,832	42,7	35,8	48,5	65,0
1,827	40,1	32,2	45,0	60,5

J. FRITSCH.



REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Essai de préparation de l'acide azotique absolu,
par F. W. KUSTER et S. MUNCH (*Bull. Soc. Chim.*,
t. XXXIV, p. 1268).

Les auteurs concentrent, par congélations successives, à l'aide d'un appareil approprié, un acide nitrique titrant 98,5 0/0 d'acide. L'acide absolu ne peut exister qu'à une température inférieure à 41°. Cristaux neigeux, fondant en liquide jaune représentant une solution d'anhydride nitrique et d'eau dans l'acide nitrique. À l'air, cette solution perd de l'anhydride, se décolore, et donne un produit titrant 98,67 0/0 de AzO_3H , inaltérable à l'air.

L'azote atmosphérique, par B. CHANZIT (*Revue de viticulture*, 7 décembre 1905, p. 643).

Une société italienne au capital de 6 millions doit mettre prochainement en exploitation le procédé Franck et Caro, dans une usine d'une puissance de 3.000 chevaux. Le procédé consiste à faire passer un courant d'azote sur du carbure de calcium en fusion. Il se forme le sel neutre de calcium de la cyanamide CAz_2Ca que l'on prépare dans les laboratoires par fusion du cyanate de calcium. Dans le procédé industriel, le sel impur est noirâtre et contient 20 à 22 0/0 d'azote. Ce sel est employable comme engrais, à condition de l'enfourir à 10 cm, au moins, 15 jours avant les semailles.

Nouvelles recherches sur la réduction électrolytique des nitrates et nitrites, par MM. E. MULLER et F. SPITZER (*Bull. Soc. Chim.*, 1905, t. XXX V, p. 1269).

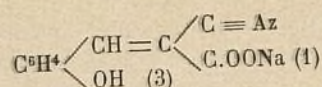
Les auteurs indiquent qu'il est possible de transformer sans interruption, le nitrate en nitrite, sans employer de diaphragme, en agissant en milieu alcalin, avec des anodes en fer et des cathodes en cuivre. Il convient de renouveler, à chaque instant, dans la solution, le cuivre déposé sur les cathodes. Dans ces conditions le rendement est de 84 0/0.

Modifications chimiques se produisant dans le lait aigri, par MM. L. VAN ELYKE et E. B. HART (*Bull. Soc. Chim.*, 1905, t. XXXIV, p. 1310).

Le lait devient aigre par la transformation du sucre de lait en acide lactique donnant un mono et un dialactate de caséine par sa combinaison avec la caséine. Ces deux sels, insolubles dans l'eau coagulent le lait en se précipitant. La vitesse de formation des lactates varie avec la température.

Le zamphène, par M. FIQUET (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, décembre 1905, p. 543).

Nom donné à un nouveau médicament, c'est un métaoxy-cyanocinnamate de sodium :



Corps cristallisé, blanc jaunâtre. Il n'est pas toxique et est très actif pour donner des émissions de suc gastrique à la dose de 0 gr. 5. On le préconise dans le traitement de la dyspepsie. À haute dose, il agit comme purgatif.

La production mondiale du pétrole en 1903 (*Chemisch Revue ub die Pett und o Hay Industrie*, décembre 1905, p. 289).

La production mondiale du pétrole en 1903 d'après Oliphant a été :

	Barils	0/0 de la production mondiale
Etats-Unis.	100.461.337	51,46
Russie	75.591.256	38,73
Sumatra, Java, Bornéo	6.640.000	3,40
Galicie	5.234.475	2,67
Roumanie	2.763.117	1,42
Inde	2.510.259	1,29
Japon	964.000	0,49
Canada	481.504	0,25
Allemagne.	445.818	0,23
Pérou	61.745	0,03
Autres pays	50.000	0,02
	195.203.511	

Statistique mondiale de 1904 (*Office du commerce de Londres*).

En 1904, le commerce général des différentes pays a donné les chiffres suivants :

Angleterre. . .	19.546	(augmentation de 450 millions)
Allemagne. . .	14.328	(" 557 ")
Etats-Unis. . .	12.820	
France	9.011	
Belgique . . .	4.674	
Autriche. . . .	4.285	
Indes anglaises.	4.216	(" 465 ")
Italie	3.470	

Production du pétrole brut à Bakou (*The Petroleum Review*, décembre 1905, p. 441).

En 1904 la production du pétrole brut à Bakou a été de 614.724.504 pouds se répartissant en :

Balakhany	82.014.410
Saboontchu.	218.126.922
Ramany	133.442.406
Bebe-Aibat	181.140.766

Emploi de l'acide carbonique liquide pour l'extraction des huiles (*The oil and Colourmans Journal*, Décembre 1905, p. 1632).

L'emploi d'acide carbonique liquéfié pour l'extraction des huiles et résines de produits naturels a été breveté en

Allemagne. L'extraction qui s'effectue en vases clos a l'avantage sur l'éther, les hydrocarbures et le sulfure de carbone de ne présenter aucun risque d'incendie ni de conserver aux produits obtenus l'odeur agréable ou désagréable des dissolvants.

Essai de la solidité des peintures aux intempéries et de l'efficacité de leur protection contre la rouille, par E. Badow (*Central blatt*, d'après *Chemiker Zeitung*, 29, p. 989).

Les essais des peintures doivent porter sur : facilité d'emploi et pouvoir couvrant, résistance à la vapeur d'eau, protection contre la rouille, action des agents chimiques (gaz, vapeurs, etc.), élasticité, consommation de couleur (au mètre carré), siccativité.

Des plaques de verre (15×20 cm.) sont recouvertes de peinture en l'étalant alternativement en long et en large. Pour une bonne couleur, deux couches sont suffisantes.

Une plaque de verre ainsi recouverte est placée quinze minutes devant le robinet d'une chaudière, puis essuyée avec du papier buvard ; elle ne doit pas être dépolie, ni mate, mais présenter tout au plus un léger affaiblissement du brillant.

Il doit en être de même si on laisse 10 à 12 heures une même plaque sur un bain-marie.

Pour l'essai contre la rouille, une plaque de fer bien dressée et polie à blanc (10×30 cm.) est recouverte de deux couches de couleur et après 8 jours de séchage à l'air, est soumise à la vapeur d'un bain-marie pendant 10 à 12 heures, puis essuyée avec du papier-filtre et séchée à l'étuve à 100° .

Si on enlève avec précaution la couche de peinture, on ne doit pas constater la moindre trace de rouille sur la surface métallique.

Pour l'essai contre l'action des gaz, on se sert d'un ballon muni d'un bouchon à deux trous ; dans l'un passe un tube qui descend presque à fond, dans l'autre un entonnoir de verre de 6 cm. de diamètre.

On introduit dans le ballon de l'ammoniaque ou une solution de SO_2 ou d' H_2S ; on place sur l'entonnoir une plaque de verre recouverte de peinture bien sèche (couche en dessous) et on souffle de l'air par le tube. Au bout de 5 minutes de ce traitement, une bonne couleur ne doit présenter aucune altération.

Pour l'essai de l'action des vapeurs acides, on emplit à moitié d'acide (HCl ou AzO^3H) un vase de 6 à 8 cm. de diamètre et de 5 cm. de hauteur ; on bouche ce vase avec une plaque de verre enduite de couleur. Après 10 minutes, il ne doit pas y avoir d'altération.

Pour l'estimation de l'élasticité, on enduit deux ou trois fois des morceaux de papier ordinaire de 40 cm. de long et de 10 cm. de large ; on les laisse bien sécher, on les étale après les avoir repliés sur eux-mêmes et on les presse pendant 24 heures sous une plaque de verre chargée de 2 kilogr. Après ce temps, l'enduit ne doit montrer aucune crevasse aux endroits pliés.

Pour l'estimation du pouvoir couvrant on pèse la quantité de couleur nécessaire pour garnir un mètre carré.

Pour l'essai de la siccativité on peint une plaque de fer de $10 \text{ cm.} \times 30 \text{ cm.}$, puis une demi-heure après on y place des petits morceaux de papier ($1 \text{ cm.} \times 3 \text{ cm.}$) ; quand ceux-ci se laissent enlever sans que des portions de couleurs restent adhérentes, la peinture est sèche.

Une bonne couleur sèche en 12 ou 18 heures. Quand une couleur remplit toutes ces conditions, on peut s'attendre avec sûreté à ce qu'elle résiste longtemps au vent et aux intempéries.

Le tétrachlorure de carbone comme dissolvant industriel des graisses, par M. STERN (d'après *Chem. Revue. Fett. u. Hartz Ind.*, 12, p. 236).

Comme on le sait, le tétrachlorure de carbone attaque les vases de fer. Ceux-ci ne peuvent donc être employés à nu, il faut garnir les appareils d'un revêtement intérieur en plomb ou même en étain.

Un emploi du tétrachlorure de carbone ne peut donc être envisagé que dans les très grandes fabriques où il permettra de réaliser une grande économie sur les primes d'assurances onéreuses.

On pourra aussi l'employer au travail des matières très riches en graisses et de grande valeur.

Pour d'autres usages, l'emploi technique du tétrachlorure de carbone est encore très discutable.

Recherche sur le gonflement (de la peau) produit par les différents acides, par JOHANNES PAESSLER ET VILLY APPELINS (d'après *Deutsch. Gerberzeitung*, 1903 *Collegium*, 1903, 295, 300).

Les auteurs ont repris leurs travaux antérieurs, concernant les acides lactique et oxalique et les ont étendus à l'acide formique et au sel d'oseille commercial.

Ce dernier est formé de quadroxalate de potasse avec un peu d'acide oxalique libre, comme l'indique l'analyse du produit commercial :

88,1 0/0 quadroxalate de potasse ;
6,4 0/0 acide oxalique ;
5,5 0/0 d'eau.

Le gonflement dans ce cas est dû principalement au très fort caractère acide de ce sel et à l'acide oxalique libre.

D'après les auteurs, les acides lactique et formique sont moins absorbés par la peau que l'acide oxalique et le sel d'oseille (voir le tableau ci-dessous).

	100 p. de peau en tripe absorbent			
Concentration.	0,1 0/0	0,20/0	0,4 0/0	0,6 0/0
Acide lactique.	0,79	0,84	1,27	1,34
Acide formique	0,72	0,85	2,23	3,77
Acide oxalique.	0,93	1,74	2,53	3,25
Sel d'oseille.	0,93	1,67	2,93	4,58

L'acide oxalique et le sel d'oseille ont été entièrement absorbés par la peau.

Le gonflement s'est comporté de même façon pour les

acides lactique et formique et le sel d'oseille, tandis qu'il s'est produit très vite dans le cas de l'acide oxalique et a continué très rapidement.

L'acide formique et le sel d'oseille peuvent s'employer à la place de l'acide lactique, ils produisent le même effet.

Lorsqu'on emploie le sel d'oseille, l'acide oxalique libre est d'abord absorbé, puis il se produit un dédoublement du quadroxalate de potasse en oxalate acide de potasse et acide oxalique libre; ce dernier est à son tour absorbé par la peau.

La présence du sel de potasse modère l'action de l'acide oxalique libre. Finalement, il se forme de l'oxalate neutre de potasse.

Procédé de préparation d'un mélange d'acide gras avec les huiles de poisson et de foies, par GRÉGOR SANDBERG. — MOSCOU, *D. R. P.*, 162, 638 du 30 mai 1903, délivré le 27 septembre 1903.

Les acides gras préparés avec les huiles de poissons et de foies sont traités par au moins 20 0/0 d'acide sulfurique concentré ($D =$ environ 1,84) à 25-40, par quoi les produits nauséabonds de décomposition des matières albuminoides, comme la mono, la di, la triméthylamine sont transformés en sels inodores solubles dans l'eau.

Sous l'action de l'acide sulfurique a lieu la transformation connue de l'acide physétique en acide oxypalmitique et de l'acide oléique en acide oxystéarique, ce qui augmente la consistance du mélange.

Il en résulte, après lavage, un produit de la consistance du suif, formé d'un mélange d'acides gras liquides et durs.

On peut séparer par pression et cristallisation les acides gras liquides des acides gras solides; on obtient ainsi des produits propres à la fabrication des savons ou des bougies.

Les combustibles liquides, par HEINTKE, d'après A. Petterson (*Glückauf*, 1905, 41, p. 1405 à 1443).

Dans la pratique, viennent en première ligne, comme combustible liquide: les résidus de distillation du naphte, le naphte brut et le goudron de houille.

Le « Masut » russe contient: 87 0/0 C, 12 0/0 H et 1 0/0 O, son point d'inflammation est situé entre et 100° et 130°; sa chaleur de combustion est en chiffres ronds de 10.700 calories.

Le naphte brut ne s'emploie comme combustible qu'aux puits de naphte.

Le goudron de houille n'est pas recommandable pour la métallurgie à cause de sa teneur en soufre.

La combustion du « Masut » se fait sous la forme liquide ou sous la forme gazeuse.

Sous forme liquide, le Masut est injecté dans le foyer par un pulvérisateur mécanique ou un pulvérisateur à vapeur.

Pour la gazéification on emploie les générateurs de

Forselles, Spiegel et Nobel, ainsi que l'appareil dit « système à goutte ».

Les pulvérisateurs ont fait leurs preuves non seulement dans le chauffage des chaudières, mais aussi dans le chauffage des fours Martin et autres fours métalliques.

La « Selbywerke » utilise des pulvérisateurs dans les fours à griller, les fours à fusion pour le plomb et le cuivre, les fours à cornue pour la distillation du zinc, etc.

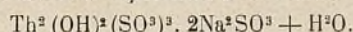
Pour le grillage, on obtient facilement une flamme oxydante continue.

Les combustibles liquides ont l'avantage d'un grand effet calorifique (le Masut fournit le double de vapeur de la houille) une combustion sans fumée, une grande simplicité de travail et un allumage et une extinction rapides.

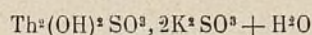
Le réglage de la température est très facile; on peut à volonté obtenir une flamme oxydante ou réductrice; les gaz sont exempts d'acide sulfureux.

Sur la séparation du thorium et du cérium au moyen du sulfite de sodium, par H. GROSSMANN (*Ztschr. Anorg. Chem.*, 1905, 229).

L'auteur a étudié la méthode de séparation de Chavastelon pour la séparation du thorium et du cérium au moyen du sulfite de sodium neutre et a constaté que ce procédé n'est pas applicable aux sables monazites, dont la teneur en thorium est très faible. Il a constaté que le sulfite de sodium neutre précipite le cérium trivalent sous l'espèce de sulfites neutres, tandis que les sels de thorium et de zirconium en présence d'un excès de précipitant forment des sulfites gélatineux, facilement solubles. On peut admettre dans la solution du sel de thorium, l'existence d'un sulfite double alcalino-thorique; ce composé a été isolé à l'état solide et répondrait à la formule:



En employant du sulfite potassique, le composé suivant a été isolé.



Le sulfite neutre d'ammonium précipite les solutions étendues de nitrate de thorium sous forme de sulfite basique. Le nitrate de zirconium donne avec un excès de sulfite une solution claire, d'où se sépare après 12 heures un sulfite double d'ammonium et de zirconium, de consistance gélatineuse. Avec les oxydes de la famille du cérium, de nature plus basique, l'auteur n'a pas constaté de tendance à la formation de sulfites doubles avec les alcalis. La solubilité des hydroxydes dans les solutions aqueuses d'acide sulfureux, diminue dans l'ordre suivant: cérium, didyme, lanthane et thorium. En présence d'acide libre, les sulfites se précipitent sous forme de sels neutres, lorsqu'on chauffe.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾

N° 352.452. — Appareil pour la production d'oxygène par l'action d'un liquide sur un composé convenable.

Par M. JULES AGERON.

L'appareil qui fait l'objet de la présente demande est destiné à être employé lorsque l'on veut obtenir de l'oxygène en faisant agir de l'eau sur des sels capables de dégager l'oxygène au contact de l'eau, tels que le peroxyde de sodium ou les nouveaux corps dénommés « oxyolithes ».

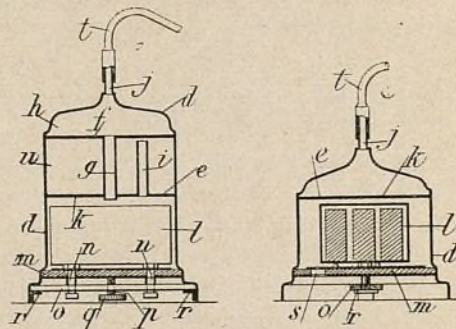


Fig. 3

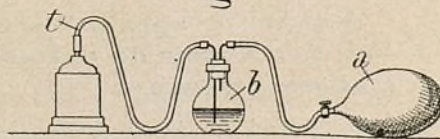


Fig. 4

Le dessin ci-joint montre la disposition de l'appareil.

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

La fig. 1 est une vue en coupe de l'appareil générateur.

La fig. 2 est une vue en coupe d'un dispositif plus simple destiné à être utilisé lorsque l'on obtient le contact de l'oxylythe avec le liquide, en plongeant l'appareil dans un récipient contenant le liquide.

La fig. 3 est une vue d'ensemble montrant à une échelle plus petite l'appareil fig. 1 réuni à un ballon *a* par l'intermédiaire d'un flacon laveur *b*.

La fig. 4 est une vue d'ensemble représentant l'appareil de la fig. 2, réuni par l'intermédiaire d'un flacon laveur *v* à un tube *c* à l'extrémité duquel on peut utiliser directement le gaz au fur et à mesure de sa formation.

L'enveloppe des appareils générateurs doit être construite en métal non attaqué par les corps qui se forment lors de la réaction chimique; le cuivre et le fer nickelé conviennent bien.

L'appareil (fig. 1) se compose d'une enveloppe *d* à l'intérieur de laquelle sont disposées deux cloisons horizontales *e* et *f*. Un tube *g* ouvert à ses deux extrémités fait communiquer l'espace supérieur *h* avec celui situé en dessous de la cloison *e*. Cet espace inférieur communique avec la chambre *u* comprise entre les deux cloisons au moyen du tube ouvert *i*.

A la partie supérieure de l'appareil est fixé un tube *j* par lequel doit s'échapper le gaz formé.

La cloison *e* est en outre percée d'un trou *k* de petit diamètre.

Dans la partie inférieure de l'appareil est placée la boîte *l* de forme quelconque, contenant les blocs d'oxylythe disposés verticalement les uns à côté des autres pour que la circulation du liquide se fasse dans de bonnes conditions. Cette boîte repose sur le disque *m* formé de deux plaques de métal entre lesquelles est maintenu un disque d'amiante destiné à faire joint contre un rebord de l'enveloppe *d*.

Pour maintenir et serrer suffisamment ce disque contre l'enveloppe *d*, on emploie la disposition indiquée sur le dessin, de petits boulons *n* traversent le disque *m* et une lame métallique *o*, la lame *o* peut se

déplacer le long des tiges de boulons *n* et une vis *p* munie d'une tête à molettes *q* la traverse en son milieu en se vissant dans une ouverture fileté. Lorsque la vis *p* est suffisamment dévissée, la lame *o* peut se rapprocher du disque *m* de façon suffisante pour qu'on puisse la faire passer en dessus des supports *r* fixés à la partie tout à fait inférieure de l'appareil. En serrant la vis *p* on tend à écarter le disque *m* de la lame *o* ce qui fait serrer autant qu'on le désire le disque d'amiant contre le rebord de l'enveloppe *d* et donne un joint parfait.

Dans la fig. 2 il n'existe à l'intérieur de l'appareil qu'une seule cloison *e* percée d'un petit trou *k*. La boîte *l* contenant l'oxylithe repose sur une fonçure *m*, qui est maintenue en place de la même façon qu'il a été indiqué pour la fig. 1, seulement le disque *m* est muni d'une petite ouverture *s*.

Les boîtes contenant l'oxylithe sont percées de petits trous soit au moment de l'emploi, soit avant ; dans ce dernier cas les trous sont recouverts par une bande métallique facilement détachable.

Avec l'appareil représenté fig. 2 on comprend qu'il sera facile d'obtenir le dégagement gazeux en plongeant simplement l'appareil dans un récipient contenant le liquide voulu comme il est indiqué fig. 4. Le liquide prendra contact avec l'oxylithe, en passant par le trou *s* et par ceux de la boîte *l*, puis le gaz formé s'échappera par le trou *k* et enfin par le tube *j* pour se rendre dans un flacon laveur et de là soit dans un ballon pour être conservé, soit dans un tube quelconque pour être utilisé immédiatement.

Voici comment on opère avec l'appareil représenté fig. 1 : la traverse *o*, le disque *m* et la boîte *l* enlevés, on renverse l'appareil, dans lequel on introduit alors le liquide qui pénètre par le tube *i* dans la chambre *u* ; le trou *k* permet à l'air de s'échapper. Le liquide qui pourrait accidentellement passer par le tube *g* s'écoule à l'extérieur. On replace alors une boîte *l* garnie d'oxylithe et l'on fixe par le moyen indiqué plus haut la fonçure *m*. On renverse l'appareil, celui-ci étant alors dans la position indiquée sur le dessin (fig. 1 et 3), le liquide s'écoulant lentement par l'ouverture *k* pénètre dans la boîte *l* par les trous dont elle est munie, le dégagement de gaz a lieu alors par le tube *g* que l'espace *h* fait communiquer avec les tubes *j* et *t* communiquant eux-mêmes avec un tube ou un récipient quelconque par l'intermédiaire d'un flacon laveur. On pourrait aussi, dans le cas où l'échauffement des gaz serait un inconvénient, plonger, pendant son fonctionnement, le dernier appareil générateur décrit dans de l'eau froide.

Il est bien entendu que la forme, les dimensions et les dispositions de détails de ces appareils pourraient varier suivant les corps que l'on ferait réagir les uns sur les autres pour obtenir l'oxygène.

354.688. — Procédé nouveau d'extraction du soufre des terres et des sables soufrés.

Par M. ROOS.

L'invention consiste dans l'application de la force centrifuge au minerai soufré, au préalable porté à une température telle que le soufre soit maintenu à l'état liquide.

L'ensemble des appareils destinés à réaliser l'invention est constitué par une chambre de chauffe, en relation directe ou indirecte avec une machine centrifuge du type desessoreuses ordinaires ou autre.

Le minerai introduit dans la chambre chaude, mécaniquement ou par la main de l'homme, y acquiert la température convenable, puis est déversé dans la machine centrifuge, elle-même maintenue à une température supérieure à celle de la liquéfaction du soufre. La machine centrifuge opère alors la séparation du soufre liquide d'avec la gangue.

L'invention n'est limitée par aucunes dispositions, formes ou dimensions particulières des appareils, les opérations exposées étant complètement réalisables pour tout homme de l'art, avec les appareils ci-dessus indiqués, convenablement établis et combinés et qui sont des appareils couramment employés dans les arts chimiques.

354.389. — Procédé et appareil pour le traitement des déchets de celluloïd et autres matières analogues.

Par MM. E. GARBIN, G. GERARD et C. GÉRARD.

Cette invention a pour objet un procédé pour utiliser les débris de celluloïd et autres matières analogues contenant de la cellulose nitrée, avec un rendement supérieur à tous ceux qu'on a obtenus jusqu'ici.

Ce qui distingue ce procédé, c'est qu'il fournit comme produits finaux les éléments isolés qui composent le celluloïd, camphre, acide nitrique, cellulose, naphthaline, matières colorantes, acides gras, etc.

Dans ses grandes lignes, le procédé comprend deux opérations, l'une par voie sèche et l'autre par

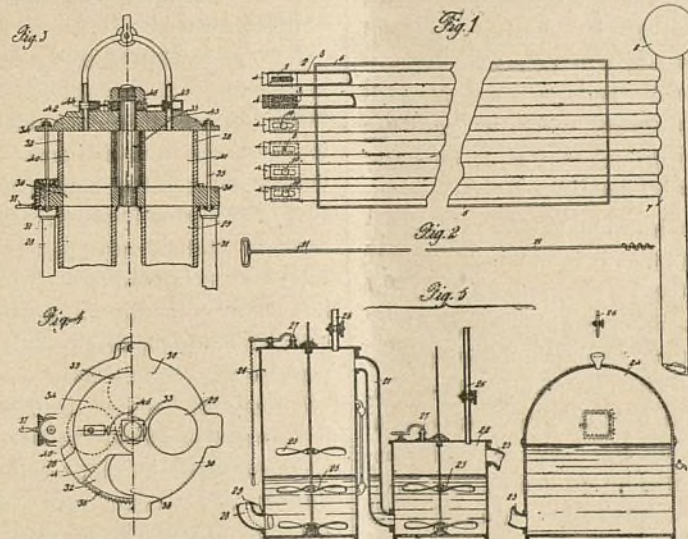
voie humide. Dans la première opération, on traite une partie de la matière, et dans l'autre on traite simultanément une partie du corps à décomposer et une fraction des produits de la première opération. La réaction par voie humide est ainsi plus complète et l'on obtient ainsi le rendement maximum.

Pour l'opération par voie sèche, on introduit dans un récipient peu accessible à l'air une partie des matières à traiter, les plus gros morceaux de préférence, et on en provoque la décomposition ou combustion lente par l'immersion d'un corps chaud. Le camphre distille sans se décomposer ; il se dépose en partie sous forme de cristaux sur les parois ; il se dissout aussi en partie dans l'hypozotide naissant, et l'excédent se rassemble avec d'autres gaz dans des collecteurs. On refroidit ces gaz, dont les éléments condensables fournissent un liquide fortement acide, qui contient une grande proportion

d'acide nitrique, mélangée au camphre dissous dans l'hypozotide.

Dans l'opération par voie humide, on traite une autre partie des débris par une solution concentrée de soude ou de potasse caustique ; il se produit du nitrate de soude ou de potasse, auxquels se trouvent réunies de la cellulose, des matières colorantes, des savons d'acides gras qui restent dans le bain avec le camphre, et éventuellement de la naphthaline. Un courant de vapeur fait passer ces produits dans un bain de bisulfite de soude où ils se purifient en déposant les acétones, les aldéhydes, etc. Le même courant de vapeur transporte le camphre et la naphthaline dans un bain d'eau froide où ils se condensent à la surface sous forme de neige très blanche.

Dans le premier bain de soude ou de potasse caustique, après l'introduction des débris et dès qu'on a atteint la densité de 1,45, on ajoute le liquide acide



résultant de l'opération à sec. La soude est ainsi complètement saturée à l'état d'azotate, et après passage d'un autre courant de vapeur, le traitement est terminé ; il ne reste plus qu'à isoler les divers produits différents obtenus, par des moyens connus.

Il faut observer qu'avant de commencer soit l'opération à sec, soit le traitement humide, la matière à traiter doit subir une purification préalable, par lavage à l'eau légèrement alcaline, à une température de 40 à 50°. Ce bain précipite une partie des matières étrangères (sable, terreau, débris métalliques, etc.), une autre partie surnage (débris de bois, de paille, de papier, etc.), et les débris de cellulose se maintiennent sensiblement entre deux eaux. Ce lavage dégraisse également la matière.

Le procédé ci-dessus peut être mis en œuvre avec des appareils variés. Mais le système qui va être décrit et qui constitue une partie de l'invention présente des avantages particuliers.

Les fig. 2 et 3 concernent les opérations à sec, les fig. 3, 4, 5 se réfèrent au traitement par voie humide.

La matière à traiter par voie sèche est disposée dans un petit cylindre 1 qui présente une fenêtre 2. D'un côté il porte un fond percé de trous 3 et de l'autre il se termine par une embouchure 4. Ce petit cylindre rempli est introduit dans l'orifice d'un tube 5 de diamètre tel qu'il y pénètre en conservant un joint étanche.

Les tubes 5 sont disposés par groupes, comme il

est indiqué au dessin, et ils traversent un réfrigérant 6. Ils pénètrent ensuite dans un tube collecteur 7 qui aboutit d'un côté à un récepteur 8 et de l'autre se dirige vers une cheminée d'aspiration. Tout cet ensemble présente une pente convenable vers le bassin 8.

Les tubes 5 présentent en regard de la fenêtre 2 une ouverture 9 qui peut être fermée hermétiquement par un bouchon 10 dont la tige pénètre à l'intérieur au cœur de la matière enfermée dans le petit cylindre 1.

Pour activer l'opération on enlève le bouchon 10 du trou correspondant 9 et on chauffe sa tige jusqu'à la température de 300° environ ; puis on la remet en place et alors commence une combustion lente, dont les produits passent à travers le fond perforé 3 et se répandent dans le tube 5. Une partie se dépose sur les parois, une autre se condense et se rassemble à l'état liquide en 8 et les produits restés gazeux se perdent dans l'air à travers la cheminée d'aspiration. De temps en temps on débarrasse les tubes 5 des incrustations que l'on chasse dans les collecteurs 7 et 8 au moyen d'un instrument constitué par une tige munie d'une hélice à pas allongé et de diamètre légèrement inférieur à celui des tubes 5.

L'opération par voie humide s'effectue dans les appareils représentés aux fig. 3, 4, 5. 20 est le réservoir dans lequel s'effectue la réaction de la soude caustique sur les déchets. Il communique par le haut au moyen du tube 21, avec la partie inférieure du réservoir 22 où se trouve le bain de bisulfite de soude. Celui-ci communique de même par le haut, au moyen du tube 23, avec le bas du réservoir de condensation 24, qui se trouve au-dessous des autres appareils et contient de l'eau froide. Les réservoirs 20 et 22 sont munis d'agitateurs 23, 25, manœuvrés de l'extérieur. On remplit lesdits réservoirs respectivement avec de la soude ou de la potasse caustique, du bisulfite de soude et d'eau au moyen des tubes 26, en manœuvrant si c'est nécessaire les bouchons 27. La matière est introduite par le bas au moyen des deux tubes jumeaux 28, 29, avec l'intermédiaire du distributeur représenté dans les fig. 3 et 4.

Les extrémités supérieures des tubes 28 et 29 aboutissent contre les trous correspondants percés dans la plaque 30 qui est fixe et convenablement soutenue, par exemple au moyen des montants 31. Sur cette plaque est adapté un tambour 32 qui peut tourner sur un arbre 33 passant dans les trous correspondants de la plaque 30 et dans la plaque de

couverture 34, qui s'appuie sur le tambour 32 et est réunie à la plaque 30 au moyen des boulons 35.

Le tambour 32 est muni d'une crémaillère 36 au moyen de laquelle il peut être mis en rotation par l'intermédiaire d'engrenages convenablement manœuvrés au moyen de la manivelle 37. Ce tambour est percé de quatre trous 38, 39, 40, 41, qui pendant la rotation du tambour 32 viennent successivement coïncider deux par deux avec les orifices des tubes 28 et 29.

La plaque 34 est traversée en regard des orifices 28 et 29 par des conduits de vapeur dont les soupapes d'admission sont manœuvrées par la came 46, de telle manière que la soupape 44 s'ouvre lorsque une paire des trous 40, 41 se trouve en regard des tubes 28, 29, et se referme peu de temps après pour se rouvrir dès que la paire suivante 38, 39 a remplacé la précédente et ainsi de suite ; l'autre soupape 45 suit un mouvement analogue dont les phases sont opposées.

La plaque 34 présente une ouverture 47 qui s'étend sur un quart de cercle environ et se rétrécit radialement presque jusqu'au centre. A chaque quart de tour, un des trous du tambour 32 (on voit au dessin le trou 38) vient se mettre en regard de cette ouverture et se trouve découvert. L'ouvrier le remplit alors avec les déchets qui, par la rotation du tambour, glissent sur la plaque 30 jusqu'à ce qu'ils arrivent à l'ouverture du tube 28. A cet instant, la soupape 44 s'ouvre et donnant passage à la vapeur pousse la matière dans le tube 28 et l'oblige à pénétrer dans la chambre 20. Pendant ce temps, l'ouvrier a rempli le trou suivant 41 et, tandis que ce dernier s'avance et que la soupape 44 s'est refermée, la soupape 45 s'ouvre pour laisser entrer de la vapeur nouvelle dans le réservoir 20 par le tube 29, jusqu'à ce que les phases primitives se reproduisent.

Pour les déchets qui ne contiennent pas de camphre (soie artificielle, liège artificiel, collodion, pyroxyline et autres), les opérations se limitent au simple traitement à chaud avec la soude caustique dans le réservoir 20.

Dans le cas de substances explosives (cordite, filite, balistite, panclastite, fulmicoton, etc.), il faut prendre des précautions spéciales et principalement éviter que leur température ne s'élève au-dessous de 60°. Il est nécessaire de les introduire à la main dans le bain 20 et non pas avec le distributeur automatique indiqué aux fig. 3 et 4.

355.656. — Appareil électrolytique pour la préparation des hypochlorites alcalins,

PAR M. ALFRED VOGELSANG.

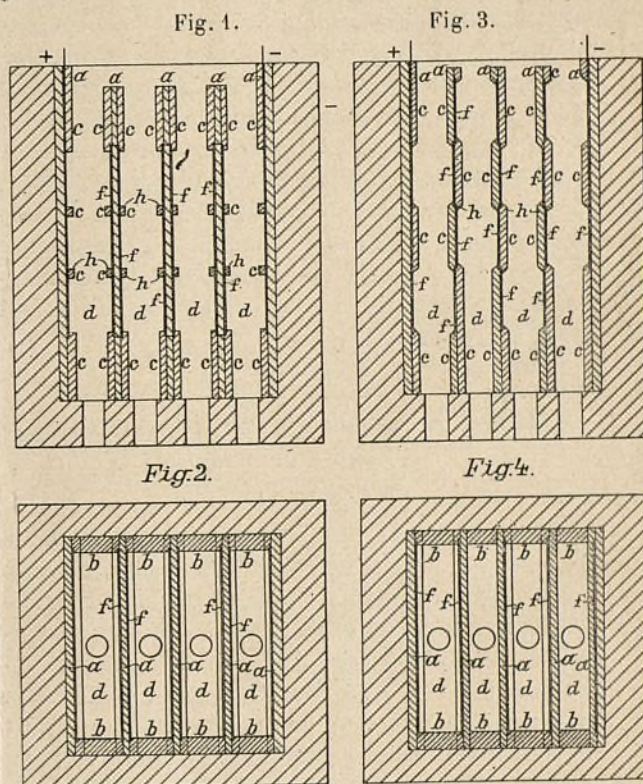
Dans la construction des appareils électrolytiques servant à la préparation d'hypochlorites alcalins à partir de solutions aqueuses de sel gemme, on emploie comme électrodes des feuilles de platine qui, par suite du prix élevé du platine, doivent être faites excessivement minces pour permettre la construction économique de l'appareil et son utilisation industrielle. La cherté du platine, seule substance que l'on puisse employer, a conduit à diverses constructions d'électrodes qui toutes reviennent à établir avec le moins possible de platine des électrodes de grande surface.

Lors de l'électrolyse de solutions de sel gemme, il se sépare de la crasse et de la chaux qui se déposent sur les supports non conducteurs des feuilles de platine et sur les châssis des électrodes qui donnent à ces feuilles minces la rigidité nécessaire, de telle sorte que, au bout de très peu de temps, l'appareil ne peut plus fonctionner. Ces dépôts de crasse et de chaux doivent donc pouvoir être enlevés en tous temps facilement et complètement de l'appareil électrolytique ou de ses divers compartiments, si l'on veut éviter des pertes de courants et des courts-circuits dans la machine dynamo employée et maintenir l'appareil en état de fonctionner.

A cet effet, les appareils électrolytiques servant à la fabrication des hypochlorites sont construits en forme de bacs ouverts dans le haut, divisés par les feuilles de platine et leurs supports isolants en un certain nombre de cellules d'électrolyse, et cela de telle façon que chaque cellule puisse être nettoyée par le haut par l'introduction d'un objet approprié. Mais comme la crasse et la chaux adhèrent fortement aux corps non conducteurs, il n'est possible de les détacher qu'au moyen d'un objet solide tel qu'un bâton rond ou polygonal. Or ce nettoyage des parties non conductrices à l'aide d'un objet solide entraîne le grand inconvénient que les feuilles de platine sont facilement déchirées, et l'expérience a montré depuis nombre d'années que cet inconvénient se reproduit constamment et qu'après un temps relativement court les appareils d'électrolyse à électrodes en feuilles de platine deviennent absolument inutilisables.

Afin de faire disparaître ce défaut dans les appareils de ce genre constitués par des bacs ouverts, la présente invention prévoit la disposition sur les

feuilles de platine, de bâtons ou baguettes de direction horizontale dans ses grandes lignes, qui font saillie en avant des feuilles de platine, de sorte que celles-ci se trouvent par conséquent en retrait. Par suite, un bâton rigide, introduit dans les cellules d'électrolyse dans le but d'enlever des parties non conductrices les dépôts de crasse, ne peut toucher les feuilles de platine active disposées en retrait, qui se nettoient d'elles-mêmes pendant l'électrolyse, de sorte qu'il est absolument impossible d'endommager les feuilles de platine lors du nettoyage de l'appareil.



Le dessin ci-joint représente, à titre d'exemple, en coupes verticales et horizontales, diverses formes d'exécution de la présente invention.

Comme on le voit aux figures 1 à 4, l'appareil se compose d'un bac rectangulaire ouvert par le haut, en matière isolante, dans lequel sont disposés les porte-électrodes *a*. Ceux-ci forment les cellules d'électrolyse *d*, ouvertes à leur extrémité supérieure et dont le nombre dépend uniquement de la tension produite par la machine dynamo employée pour l'électrolyse. Ces cellules sont nettoyées d'en haut au moyen d'un bâton à l'aide duquel on fait tomber la crasse adhérent aux surfaces *b* et *c*.

Ce nettoyage est indispensable d'abord pour éviter des pertes de courant et ensuite pour empêcher un court-circuit dans la machine dynamo employée. Si, en effet, il se dépose sur les surfaces *b* des précipités de crasse relativement considérables, ceux-ci deviennent, à partir d'une certaine quantité, plus conducteurs que l'électrolyte employé lui-même et le courant électrique s'y perd sans servir à la préparation électrolytique d'hypochlorite. Il en va de même pour les dépôts importants sur les surfaces *c* qui, à partir d'une certaine grandeur, deviennent conducteurs au point de produire un court-circuit dans la machine dynamo. On voit par ce qui précède que le nettoyage des cellules d'électrolyse est de la plus grande importance pour le fonctionnement d'un appareil de ce genre et qu'il est absolument indispensable.

Afin donc de ne pas déchirer les minces feuilles de platine lors du nettoyage des cellules d'électrolyse, on dispose sur ces feuilles *f* des bâtons ou baguettes *h* de direction horizontale qui font saillie sur ces feuilles, de sorte que celles-ci ne peuvent être atteintes ou déchirées par le bâton ou autre objet introduit pour le nettoyage.

355.465. — Procédé d'épuration chimique d'huiles diverses,

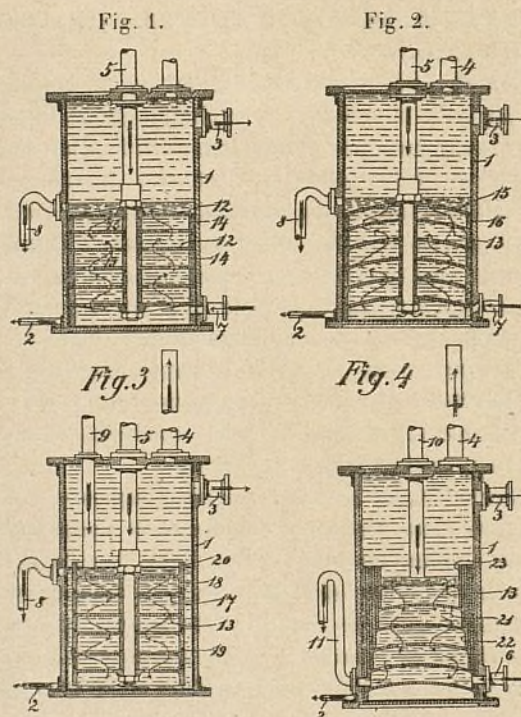
Par M. JOSEF FISCHER.

Pour l'épuration chimique d'huiles, telles que la benzine, le pétrole, les huiles lubrifiantes, etc., au moyen du traitement par l'acide sulfurique et une lessive de soude, on se sert dans la plupart des établissements d'appareils dits agitateurs, dans lesquels l'huile et l'agent épurateur sont maintenus en mélange intime pendant un temps assez long à l'aide de moyens mécaniques, après quoi on soutire l'agent épurateur formant dépôt et ensuite l'huile épurée propre à l'usage. Pour supprimer le mélange, qui accroît notablement les frais d'exploitation, quelques fabriques emploient un procédé d'après lequel l'huile est forcée de passer à travers des récipients disposés en gradins et remplis d'ingrédients chimiques, l'huile amenée jusqu'au fond du premier récipient où elle passe par un tamis, arrivant, après s'être élevé à travers l'agent épurateur, par un tuyau de dégorgeement dans le récipient placé immédiatement au-dessous, et ainsi de suite.

Le mode d'épuration au moyen de l'agitateur même qu'avec les récipients disposés en gradins est des moins économiques attendu que ces deux procédés ne sont pas continus, car dans les deux cas, l'ex-

ploitation doit être interrompue à des intervalles relativement courts pour le soutirage de l'agent d'épuration respectivement de l'huile épurée, ainsi que pour la recharge en agent épurateur et en huile à épurer.

L'épuration à l'aide des récipients disposés en gradins présente en outre l'inconvénient que pour obtenir un produit absolument pur, l'huile doit être conduite à travers une série considérable de récipients attendu qu'en raison de la grande différence du poids spécifique de l'huile et des ingrédients chimiques, elle monte si rapidement qu'il ne saurait être question d'un contact intime des deux substances.



La présente invention obvie à ces inconvénients en ce sens qu'avec une exploitation continue et l'emploi d'un seul récipient ou d'un petit nombre de récipients, on obtient un produit absolument pur. Conformément à ce procédé, l'huile passe aussi de bas en haut à travers l'agent épurateur, mais le procédé se distingue de la méthode connue en ce que l'huile, durant son passage à travers l'agent épurateur, est obligée de traverser divers obstacles, par exemple des tamis disposés les uns au-dessus des autres, des parois ou des plaques perforées, qui retardent le mouvement ascensionnel de l'huile et la mettent en contact intime avec l'agent épurateur amené d'une façon continue, en sorte que des petites quantités

d'huile sont déjà soumises à une épuration complète dans un seul récipient.

Quand les quantités d'huile sont plus grandes on emploie plusieurs récipients munis desdits obstacles et reliés entre eux et que l'huile et l'agent épurateur sont obligés de traverser successivement en sens inverse.

Les dessins ci-joints représentent quatre appareils servant à la mise en pratique du procédé.

Figure 1 à 4 sont des coupes en élévation.

Tous ces appareils se composent d'un récipient 1 de coupe transversale quelconque, pourvu dans le bas d'une décharge 2, dans le haut, d'un manchon 3 pour le soutirage de l'huile épurée, et d'un tuyau 4 adapté au couvercle pour conduire au dehors les gaz qui se développent dans le récipient, et dont l'extrémité supérieure ouverte se trouve au-dessus du niveau du récipient destiné à recevoir l'huile à épurer, d'où l'huile, dans les appareils des figures 1, 2 et 3, passe dans le récipient 1 par un tuyau 5 adapté sur le couvercle et aboutissant tout près du fond du récipient, et dans l'appareil de la figure 4 par un manchon inférieur 6. Dans les appareils représentés par les figures 1 et 2, l'agent épurateur arrive dans le récipient par le manchon inférieur 7 et le quitte pour la conduite 8, tandis que dans les figures 3 et 4, l'agent épurateur entre dans le récipient par un tuyau 9 ou 10 adapté dans le couvercle et en ressort par la conduite 8 ou le tuyau élévateur 11.

Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique comme liquide épurateur, toutes les parties des appareils entrant en contact avec lui sont en plomb ou revêtues de plomb.

Dans la construction représentée par la figure 1, le tuyau 5 porte dans la moitié inférieure du récipient un certain nombre de plaques 12 disposées par intervalles les unes au-dessus des autres et de la grandeur de la coupe transversale interne du récipient. Les plaques 12 sont munies d'ouvertures d'écoulement 13 disposées en positions alternantes et à travers lesquelles l'huile passe en serpentant. Entre les plaques 12 et entre la plaque inférieure et le fond du récipient, on intercale des anneaux 14.

L'appareil représenté par la figure 2 est pourvu, au lieu de plaques 12, de doubles fonds 15 également munis d'ouvertures 13 et dont les bords 16 sont rabattus et se prolongent jusqu'au double fond suivant, respectivement jusqu'au fond du récipient.

Dans les deux appareils, le fonctionnement est le suivant :

On commence par remplir le récipient 1 avec le liquide épurateur jusqu'au tuyau 8. L'huile à épurer amenée au fond du récipient par le tuyau 5 s'élève dans l'agent épurateur continuellement amené par le manchon 7 et avec lequel elle est amenée en contact intime par les plaques 12 ou les fonds 15 en sorte qu'elle quitte le récipient par le manchon 3 à l'état d'épuration complète.

Dans la figure 3, le tuyau 5 porte un certain nombre de plaques planes 17 pourvues d'ouvertures 13 et d'un bord périphérique 18 dirigé vers le bas. Les plaques 17 qui ont un diamètre plus petit que la largeur intérieure du récipient, sont assemblés à joints étanches par des feuillures doubles 19. La plaque supérieure 17 porte en outre un bord relevé 20 à l'intérieur duquel est disposée l'extrémité inférieure du tuyau 9.

L'huile à épurer est amenée par le tuyau 5 jusqu'au fond du récipient, tandis que l'agent épurateur est amené par le tuyau 9 sur la plaque supérieure 17, pour s'écouler, après avoir passé sur toutes les plaques 17 et après être montée le long de la paroi du récipient, par le tuyau 8.

Dans l'appareil représenté par la figure 4, se trouvent dans le récipient 1 des doubles fonds 21 placés les uns au-dessus des autres et pourvus d'ouvertures 13. Ils sont de dimensions de plus en plus petites en montant. Ces fonds 21 sont également pourvus de bords rabattus, et en outre, de bords relevés 23 de plus en plus grands qui, avec les fonds 21, forment des récipients qui paraissent être télescopés l'un dans l'autre. L'agent épurateur arrive par le tuyau 10 dans le récipient formé par le fond supérieur 21 et, après avoir passé par tous les récipients, il s'écoule par le tuyau élévateur 11 sans entrer en contact avec les parois du récipient 1 ; c'est pourquoi lorsqu'on emploie l'acide sulfurique comme agent épurateur, il est inutile de revêtir de plomb les parois du récipient 1. L'huile à épurer arrive par le raccord 6 dans le récipient inférieur et par suite du rétrécissement des récipients dans le sens de la hauteur, elle entre en contact plus intime avec l'agent épurateur.

Dans les deux derniers appareils décrits d'après les figures 3 et 4, l'huile et l'agent épurateur circulent en sens inverse, tandis que les deux premiers appareils (fig. 1 et 2), l'huile et l'agent épurateur circulent dans le même sens.

Pour l'épuration de grandes quantités d'huile, on emploie avantageusement plusieurs appareils asso-

ciés à la suite l'un de l'autre. L'huile amenée du réservoir 24 dans le premier récipient 4 où elle est épurée, est conduite jusqu'au fond du second récipient 1' puis dans le troisième récipient, auquel peuvent encore être ajoutés d'autres appareils. L'agent épurateur est conduit par le tuyau 10 dans le dernier appareil 1" et passe par le tuyau élévateur 11 dans le récipient 1' qui le précède, et par le tuyau 8 dans le premier récipient 1.

Il est à remarquer que l'huile à épurer au lieu d'être pressée à travers les appareils épurateurs par la pression de l'huile contenue dans le réservoir 24, peut y être chassée par une pompe.

Au lieu des plaques et des doubles fonds pour la distribution de l'huile, on peut aussi employer d'autres obstacles, tels qu'un remplissage de sable ou de cailloux.

355.504 — Perfectionnements dans la production synthétique de l'ammoniaque, du cyanogène et en général des composés azotés, ainsi que des éléments simples ou complexes qui entrent dans leur fabrication.

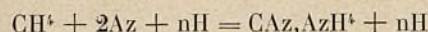
Par MM. DENIS LANCE et SAMUEL ELWORTHY.

L'objet de cette invention est un procédé industriel de synthèse de l'ammoniaque, du cyanogène et autres composés azotés, permettant leur fabrication à bon marché, et pour rendre ce procédé pratique et commercial, l'utilisation de méthodes avantageuses et économiques, soit pour fabriquer les éléments simples ou complexes qui entrent dans les diverses fabrications, soit pour purifier et séparer les uns des autres ces éléments, ce procédé ayant pour base les données expérimentales suivantes :

On fait passer sur un corps inactif porté à une température élevée (pierre ponce par exemple), un mélange de méthane et d'azote dilué dans un large excès d'hydrogène, où l'on soumet les gaz ci-dessus à l'action de l'énergie électrique obscure ou lumineuse.

L'hydrogène n'intervient pas dans la réaction ; il ne sert qu'à diluer les gaz mélangés, à s'opposer à leur dissociation, à les soustraire mécaniquement par entraînement à l'action du milieu, et grâce à sa haute conductibilité, à permettre l'échauffement et le refroidissement rapides du mélange gazeux.

Dans ces conditions et conformément à l'équation suivante, on obtient du cyanure d'ammonium :



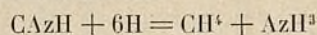
Ce cyanure d'ammonium est traité de différentes façons selon que l'on désire fabriquer seulement des sels ammoniacaux, ou un mélange de sels ammoniacaux et de cyanures purs, ou de sels ammoniacaux et de composés cyanogénés, du bleu de Prusse, des ferro et des ferri-cyanures.

A titre d'exemple de fabrication de sels ammoniacaux, on prendra celle du sulfate d'ammoniaque.

On fait arriver le gaz cyanure d'ammonium produit comme ci-dessus dans une solution étendue d'acide sulfurique, chauffée en vase clos à 80 degrés environ.

En présence de l'acide sulfurique, le cyanure d'ammonium est décomposé en sulfate d'ammoniaque qui reste dans la solution et en gaz acide cyanhydrique volatil à la température de cette dernière.

Ce gaz acide cyanhydrique est alors mélangé à une proportion convenable d'hydrogène, conformément à l'équation suivante :

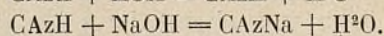
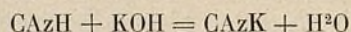


puis envoyé sur du nickel réduit.

On régénère ainsi la totalité du méthane employé précédemment dans la fabrication du cyanure d'ammonium, et le gaz ammoniac formé est absorbé soit par de l'eau si l'on veut obtenir des solutions d'alcali volatil, soit dans des acides, sulfuriques ou autres, si l'on veut obtenir des sels.

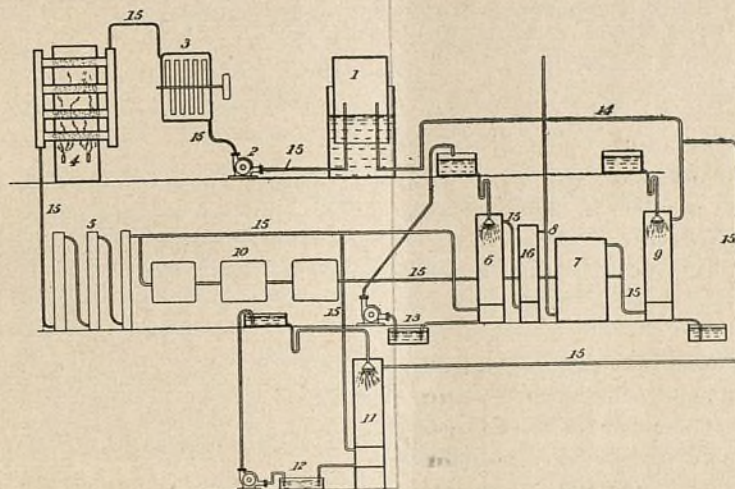
Fabrication de sels ammoniacaux et de cyanures :

Si l'on désire fabriquer conjointement des sels ammoniacaux et des cyanures, il suffit de fixer l'acide cyanhydrique sur une base appropriée, en pratique de la potasse ou de la soude ou un mélange de ces deux bases, conformément aux réactions suivantes :



On fera passer le gaz acide cyanhydrique, préalablement desséché, sur une colonne de chlorure de calcium fondu porté à une température de 80 degrés. Cette colonne retiendra l'eau tout en laissant passer l'acide cyanhydrique très volatil à cette température. On recevra cet acide desséché sur la base choisie pour fabriquer le cyanure, de la potasse par exemple. Afin de faciliter l'absorption, cette potasse, préalablement fondue, est pulvérisée impalpable, à l'abri de l'air, dans un carbure d'hydrogène liquide faiblement volatil. La potasse ainsi préparée forme une émulsion laiteuse qui absorbe très facilement l'acide et se transforme intégralement en cyanure. Le bar-

botage des gaz est suffisant pour empêcher le dépôt, mais il est préférable de réaliser l'absorption dans les appareils mêmes qui servent à pulvériser la potasse en présence des hydrocarbures liquides, c'est-à-dire dans le broyeur Alsing à revêtement de porcelaine et à boulets de silex, muni de tourillons creux pour l'entrée et la sortie des gaz.



luble dans les hydrocarbures, et d'autre part, la potasse comme la soude décomposant directement le cyanure d'ammonium avec formation de cyanure de potassium ou de sodium et mise en liberté de gaz ammoniac, on peut varier le mode opératoire précédent de la façon suivante, beaucoup plus simple.

Le cyanure d'ammonium, sortant du four où s'est accomplie sa formation, est refroidi jusqu'à la température ambiante, puis envoyé au lieu et place de l'acide cyanhydrique précédent, aux cylindres Alsing contenant l'émulsion de potasse dans les hydrocarbures.

Il se forme immédiatement du cyanure de potassium comme précédemment, mais le gaz ammoniac, mis en liberté par la réaction, n'étant que très peu soluble dans les hydrocarbures, est entraîné par le gaz hydrogène de dilution.

Vu sa grande affinité pour l'eau, il entraîne également avec lui celle qui s'est formée conjointement avec le cyanure pendant l'opération, de telle sorte qu'après le passage au filtre-pressé, le cyanure fabriqué est complètement sec.

On peut, dans ces conditions, absorber le gaz ammoniac entraîné, par de l'eau dans un scrubber, de façon à obtenir de l'alcali volatil, soit le fixer sur un acide pour fabriquer des sels ammoniacaux.

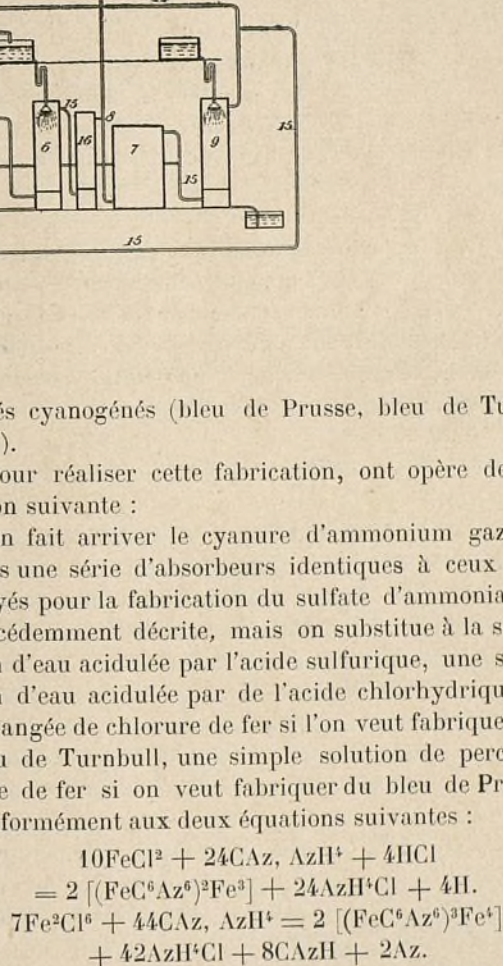
Fabrication de composés ammoniacaux et de com-

posés cyanogénés (bleu de Prusse, bleu de Turnbull).

Pour réaliser cette fabrication, on opère de la façon suivante :

On fait arriver le cyanure d'ammonium gazeux dans une série d'absorbeurs identiques à ceux employés pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque précédemment décrite, mais on substitue à la solution d'eau acidulée par l'acide sulfurique, une solution d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et mélangée de chlorure de fer si l'on veut fabriquer du bleu de Turnbull, une simple solution de perchlo-

rure de fer si on veut fabriquer du bleu de Prusse conformément aux deux équations suivantes :



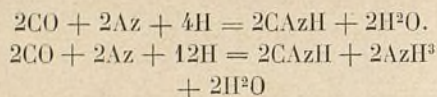
Toutes les fabrications précédemment indiquées le sont à titre indicatif et non limitatif, le procédé permettant de fabriquer tous les composés simples ou complexes, dérivant du cyanure d'ammonium.

Un procédé différent pour la fabrication du cyanogène et du gaz ammoniac peut également être employé avec succès.

On sait, en effet, que quand un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène passe sur du nickel métal

à une température de 380 à 400°, l'oxyde de carbone est décomposé. Il se forme de l'acide carbonique, de l'eau et une certaine partie de carbone est mise en liberté.

On a reconnu que si l'on fait passer sur du nickel métal finement divisé ou à l'état poreux, un mélange d'oxyde de carbone, d'azote et d'hydrogène, on obtient les réactions suivantes :



Il est probable que dans ces réactions, il se forme d'abord le composé bien connu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, nickel tétracarbonyle, puis que ce composé est immédiatement détruit par la haute température.

Le mélange d'oxyde de carbone, d'azote et d'hydrogène peut être obtenu à bas prix au moyen d'un générateur à gaz d'eau, la proportion des divers éléments variant évidemment avec la proportion d'air et de vapeur employés dans le générateur.

Le mélange contiendra évidemment une petite quantité d'acide carbonique qui pourra être enlevée si c'est nécessaire, puis, par une addition des produits manquants on donnera au mélange les proportions requises, en observant qu'il y a toujours lieu, comme précédemment, d'opérer en présence d'un large excès d'hydrogène.

L'acide cyanhydrique ou le mélange de cyanure d'ammonium et d'acide cyanhydrique, car les deux réactions précédentes sont concomitantes, seront traités comme il a été dit plus haut en vue des diverses fabrications que l'on voudra réaliser.

Le procédé précédemment décrit pour la fabrication exclusive des sels ammoniacaux prévoyait la décomposition immédiate de l'acide cyanhydrique avec régénération du méthane. Ce procédé demandait la préparation d'hydrogène pur, la méthode suivante permet, comme précédemment, de transformer cet acide cyanhydrique en ammoniac par une voie indirecte et sans qu'on ait besoin de faire intervenir le gaz hydrogène. Par contre le méthane n'est point régénéré.

L'acide cyanhydrique est alors décomposé directement en gaz ammoniac par son passage avec de la vapeur d'eau, soit sur de l'oxyde de fer, soit sur des boues obtenues par l'application du procédé Weldon, soit sur des fragments de briques chauffées, comme le suggèrent MM. Forbes Carpenter et S. E. Linder (*Journal de la Société de Chimie industrielle d'Angleterre*, janvier 1905), pages 63 et suivantes.

L'application industrielle du procédé dans son ensemble nécessite l'emploi : a) de méthane ; b) d'hydrogène ; c) d'azote ; d) d'oxyde de carbone.

On fera remarquer que dans toutes les réactions pour la fabrication de l'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique, ci-dessus décrites, l'azote employé doit être aussi pur que possible d'oxygène et d'oxyde de carbone car ces gaz s'accumulent dans le mélange et réduisent le rendement.

Mode opératoire général. — Le mélange des gaz, préparés comme précédemment et dosés suivant les proportions convenables, est introduit dans un gazomètre à cloche 1 reposant sur du pétrole lourd en place d'eau.

Le mélange gazeux est aspiré dans le gazomètre au moyen d'une pompe rotative 2 et refoulé dans un malaxeur 3 à palettes. De ce malaxeur, les gaz passent dans les cornues de réaction 4 convenablement chauffées, de préférence par la combustion de gaz de gazogène ou par tout autre moyen approprié, notamment des résistances électriques.

À la sortie des cornues de réaction, les gaz contenant le cyanure d'ammonium, par exemple, sont refroidis dans des réfrigérants appropriés 5 tels que ceux qu'on emploie dans les usines à gaz, mais construits en grès (Doulton).

De ces réfrigérants, les gaz sont dirigés dans des appareils divers selon les produits que l'on veut fabriquer.

Fabrication d'ammoniaque et de sels ammoniacaux. — Les gaz, sortant des cornues de réaction, après avoir été refroidis de façon convenable, sont envoyés dans une colonne 6 dans laquelle circule de l'eau acidulée, par exemple avec de l'acide sulfurique ; l'ammoniac se combine avec l'acide pour donner du sulfate d'ammoniaque. La solution diluée de sulfate est remontée au haut de la tour, où elle est mélangée avec une nouvelle quantité d'acide, et la circulation est continuée jusqu'à ce que l'eau soit saturée de sel. Ce dernier commence alors à se déposer dans le bac 13, collecteur des eaux au bas de la colonne, où l'on peut en faire périodiquement l'extraction. Il est bon de ne pas refroidir les gaz au-dessous de 80 degrés avant de les envoyer dans le laveur.

L'acide cyanhydrique libéré sort par le haut de la colonne, avec l'excès d'hydrogène, et, après s'être desséché sur une colonne desséchante 16, est envoyé dans une chambre de nickel 7 du type Elworthy, mais ayant son entrée dans cette dernière, il reçoit une addition d'hydrogène 8 si c'est nécessaire. En

pratique, l'excès d'hydrogène est généralement suffisant sans qu'il soit utile d'en ajouter à nouveau.

A la sortie de la chambre de nickel 7, le mélange, consistant maintenant en méthane et gaz ammoniac, avec un excès d'hydrogène, est envoyé dans un autre laveur 9 dans lequel circule soit de l'eau ordinaire, soit de l'eau acidulée, selon que l'on désire fabriquer de l'alcali volatil ou de sels ammoniacaux.

Le méthane, mélangé à l'hydrogène résiduaire, retourne au gazomètre où il reçoit une addition d'azote correspondant à celui qui a été fixé pendant l'opération précédente, ainsi qu'une quantité nouvelle d'hydrogène de dilution.

Fabrication de sels ammoniacaux et de cyanures. — Pour effectuer cette fabrication, on introduit, entre les réfrigérants 5 et la seconde colonne 9 décrite précédemment, une série de cylindres Alsings 10 nécessaires pour la pulvérisation de la base avec les hydrocarbures. Le cyanure produit reste dans les Alsings, et le gaz ammoniac sort avec l'excès d'hydrogène et passe dans le second laveur 9 où il est retenu, soit par de l'eau ordinaire, soit par de l'eau acidulée.

Fabrication de composés ammoniacaux ou cyanogénés, tels que le bleu de Turnbull ou le bleu de Prusse.

Pour cette fabrication, au lieu de se servir de cylindres Alsings, on introduit à leur place une colonne 11 dans laquelle circule soit une solution d'acide chlorhydrique avec du chlorure de fer, soit simplement une solution de perchlorure de fer. Les sels obtenus se déposent comme précédemment les sulfates dans le bac 12 et on en fait l'extraction d'une façon intermittente.

Les gaz sortant de la colonne 11, s'ils contiennent de l'acide cyanhydrique, sont traités pour récupérer ce dernier comme il a été dit ci-dessus, puis retournés au gazomètre; s'ils ne contiennent que de l'hydrogène, ils y font retour directement. Dans les deux cas, ils rentrent en circulation avec les additions nécessaires de méthane, d'azote et d'hydrogène.

La contenance du gazomètre doit être telle qu'il ne soit pas complètement vide quand toutes les tuyauteries 13 et tous les appareils sont remplis et que le gaz commence à retourner par la tuyauterie 14.

Pour une production donnée, les quantités d'azote, de méthane et d'hydrogène sont toujours rigoureusement fixes, et dans le même rapport.

Dans ces conditions, les additions peuvent être faites automatiquement au moyen de pompes ou de ventilateurs, et la fabrication est continue sans aucun

autre travail que celui requis pour retirer des bassins de décantation les sels ou les matières colorantes, ou pour passer au filtre-pressé la charge d'un Alsing, quand elle est convertie en cyanure.

La fabrication est dans ces conditions, pratiquement automatique.

355.423. — Ensemble d'appareils pour la fabrication du tétrachlorure de carbone en continu.

PAR M. JEAN FEBVRE

L'objet de la présente invention a essentiellement pour but d'adjoindre aux appareils de fabrication du tétrachlorure de carbone en continu, par réaction du chlore sur le sulfure de carbone, en présence de corps de contact, les appareils accessoires pour obtenir du tétrachlorure de carbone rigoureusement pur. Les dispositifs qui vont être décrits ci-après s'appliquent à tous les procédés de fabrication reposant sur le précédent principe; toutefois, ils sont spécialement combinés pour s'adapter au procédé type de fabrication du tétrachlorure de carbone en continu, par action du chlore sur le sulfure de carbone, en présence du corps de contact. Ce procédé a été breveté en France le 13 décembre 1902 sous le n° 327.322 et ses caractéristiques sont: 1° de faire agir le chlore gazeux, d'une façon méthodique et continue, sur le sulfure de carbone, en présence d'un chlorure métallique non soluble dans les produits de la réaction et ne pouvant être entraîné par eux, tel le chlorure manganeux par exemple, déposé sur des fragments [d'un corps très poreux (coke, pierre ponce ou amiante), sur lequel coule, en sens inverse du courant de chlore, du sulfure de carbone; 2° de faire agir le chlorure de soufre, formé en même temps que le tétrachlorure de carbone dans l'opération précédente, sur le sulfure de carbone en vapeurs, en présence soit d'un métal, le fer par exemple, très divisé, soit mieux encore en présence d'un sulfure métallique, celui de fer notamment, déposé sur un corps très poreux (coke, pierre ponce ou amiante), et de telle manière que les vapeurs de sulfure de carbone circulent méthodiquement en sens inverse du chlorure de soufre à décomposer.

Le dispositif indiqué pour réaliser dans un seul appareil à marche continue ces deux opérations consiste en une colonne verticale A, remplie du corps poreux imprégné [de chlorure métallique, au bas de laquelle arrive par la tubulure C, munie d'une vanne de réglage, le chlore gazeux, qui s'élève dans cette colonne en sens inverse du sulfure de carbone.

Celui-ci provenant en vapeurs de la colonne inférieure, à l'aide du tube *a*, se condense dans la partie supérieure entourée d'un réfrigérant *S*. La réaction se produit avec dégagement de chaleur et donne du tétrachlorure de carbone et du chlorure de soufre, liquides qui s'écoulent par la tubulure *c* dans la colonne inférieure *B*. Celle-ci contient de la limaille ou de la grenaille de fer ou mieux encore un corps poreux imprégné d'un sulfure métallique; le liquide la remplit jusqu'au voisinage de sa partie supérieure.

La température *y* est maintenue entre 60 et 70 degrés; le sulfure de carbone *y* est introduit à la partie inférieure par le robinet de réglage *r* et la couronne annulaire *n*. Aussitôt réduit en vapeurs, il se déplace de bas en haut, pendant que le liquide à transformer est obligé, pour sortir de l'appareil, de descendre de haut en bas, pour ensuite s'engager dans un tube central *b* et sortir de l'appareil à sa partie supérieure. Pendant qu'il parcourt ce tube de bas en haut, les vapeurs de sulfure de carbone entraînées ont le temps de se dégager et d'aller, avec celles introduites en excès par la couronne *n*, se condenser dans la partie supérieure de la colonne *A*.

L'ensemble de ce dispositif réalise bien, comme on le voit, une fabrication continue du tétrachlorure de carbone.

Ce procédé, pour donner de bons résultats, suppose: 1° qu'il est introduit du chlore rigoureusement pur et sec dans l'appareil, et 2° que le tétrachlorure qui en sort ne contient plus de chlorure de soufre indécomposé, ni de sulfure de carbone entraîné.

Mais la pratique démontre que ces conditions ne sont pas complètement réalisées; le chlore surtout quand il provient d'une fabrication électrolytique, contient des vapeurs d'eau entraînées en certaine quantité et quelques volumes de gaz inerte (ordinairement de l'air entraîné avec le chlore par aspiration).

D'autre part, le tétrachlorure qui sort de l'appareil contient encore du chlorure de soufre indécomposé et une certaine quantité de sulfure de carbone entraîné. Il a bien été indiqué, dans le mémoire annexé au brevet précité, des moyens de séparer ces liquides, mais ils n'ont pas fait l'objet de revendications spéciales. Ces moyens étant d'une extrême importance en pratique industrielle où il est nécessaire d'obtenir un produit rigoureusement pur, la présente invention a pour but de les spécifier.

1° Pour éviter que le chlore humide ne vienne

dans la colonne *A*, au contact du chlorure de soufre, former de l'acide chlorhydrique qui occasionnerait une perte en chlore et empêcherait de construire les appareils en métal, puis donner du soufre libre, qui recouvrirait les corps de contact, il y a lieu de procéder au séchage du chlore. On le fera à l'aide du dispositif suivant qui, par une circulation méthodique du gaz à sécher, en sens inverse de l'acide sulfurique concentré s'écoulant de haut en bas d'une colonne à coke, réalise un séchage continu. Le chlore arrive dans la colonne verticale *M*, remplie de coke, par la tubulure inférieure *L*, rencontre sur tout son parcours ascendant l'acide sulfurique concentré, déversé à la partie supérieure par la tubulure *v*. L'eau est retenue par l'acide sulfurique et le gaz sec est dirigé dans l'appareil par le tuyau *T* et la tubulure *C*.

L'acide sulfurique dilué s'écoule au bas de la colonne, par le syphon *s*, sur des bacs *h*, *g*, *f*, disposés en cascade au-dessus d'un carneau *E* chauffé par des chaleurs perdues; circulant en nappes minces sur ces bacs, il s'échauffe rapidement, se concentre et, après avoir été refroidi dans le réfrigérant *i*, arrive dans un bac *o*, d'où par une pompe *P*, il est renvoyé à la partie supérieure de la colonne à coke *M*.

Cette concentration de l'acide sulfurique pourrait s'opérer de toute façon usuelle; ce qui caractérise le procédé est la circulation du gaz à sécher à travers une colonne à coke dans laquelle chemine méthodiquement, en sens inverse, de l'acide sulfurique concentré, et simultanément la concentration de cet acide renvoyé dans le haut de la colonne, afin d'obtenir une marche continue.

2° Pour éviter que les gaz inertes, introduits avec le chlore dans l'appareil à fabrication du tétrachlorure de carbone, n'emportent, hors de cet appareil, des vapeurs de sulfure de carbone et de tétrachlorure de carbone et provoquent de ce fait des pertes appréciables, on dirige ces gaz inertes dans un réfrigérant *F* énergiquement refroidi par une circulation d'eau. Les vapeurs condensées sont reçues dans un récipient *k* dont les parois sont transparentes; le liquide recueilli est renvoyé au bas de la colonne *B*, par le tube *m*, tandis que les gaz inertes s'échappent par la tubulure *l* d'où ils sont dirigés dans une fosse contenant des matières susceptibles d'absorber ceux qui sont toxiques.

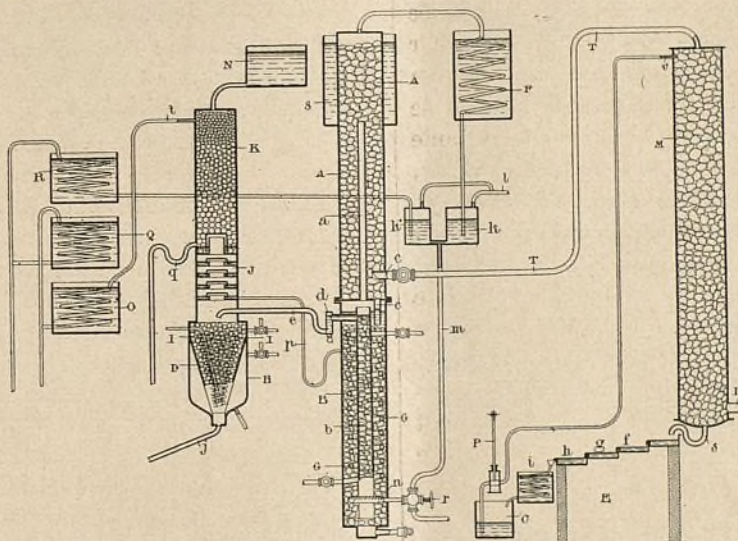
Il est spécialement fait remarquer que le récipient *k* à parois transparentes, a principalement pour fonction de permettre le contrôle des appareils *B* et *A*. Si dans ce dernier le chlore est en excès, on en

sera averti par la coloration verte du gaz dégagé en *k*; si, au contraire, ce sont les vapeurs de sulfure de carbone qui sont en excès, on verra se faire en *k* une condensation abondante. On réglera la marche de l'appareil en conséquence.

Dans la description annexée au brevet français n° 327.322 précité, il est encore indiqué que le tétrachlorure de carbone contenant le soufre en dissolution, qui sort par la tubulure *d* de la colonne *B*, est dirigé, par la tubulure *e*, dans une cornue *D*, contenant des fragments de fer, de briques ou de porcelaine et chauffée au voisinage de 140 degrés; que le liquide y est aussitôt vaporisé et que le soufre y coule sur le fond d'où par un tube *j*, il est renvoyé à une cornue de génération du sulfure de carbone, et

il est indiqué que le chauffage de cette cornue, comme celui de la colonne *B*, peut se faire d'une manière quelconque, notamment par les chaleurs perdues provenant du foyer à sulfure de carbone; c'est d'ailleurs ce dispositif qu'indique le dessin annexé audit brevet.

Or, le chauffage de ces appareils, pour obtenir la régularité de marche voulue, ayant besoin d'être bien convenablement réglé, il est nécessaire d'adopter un dispositif plus pratique. Le meilleur consiste à placer dans la colonne *B* un serpentín *G* parcouru par un courant de vapeur réglable à volonté. De même, pour la cornue *D* il est préférable de la chauffer intérieurement et extérieurement. Pour cela on lui donne la forme tronconique représentée sur le



dessin annexé. L'enveloppe extérieure de vapeur est formée par un cylindre *H* et le chauffage intérieur se fait par une circulation de vapeur à haute pression dans le serpentín *I*.

Il est dit enfin que les vapeurs issues de la cornue *D* sont simplement recueillies au moyen d'un réfrigérant à serpentín et que, si l'on craint que des vapeurs de chlorure de soufre soient entraînées, il suffit d'interposer entre la cornue *D* et ledit serpentín, un condenseur quelconque à 100 degrés séparant les vapeurs de chlorure de soufre et les ramenant condensées par un tube à la partie supérieure de la colonne *B*.

Or, ainsi qu'il a été expliqué plus haut, la présence de ce condenseur est nécessaire, mais au lieu d'être quelconque, on le formera d'une série de plateaux superposés, constituant à proprement parler une colonne à distillation fractionnée représentée en *J*.

Du dernier plateau inférieur de cette colonne, le chlorure de soufre condensé est renvoyé à la partie supérieure de la colonne *B*, par un tube ou syphon *p*.

Mais cette séparation ne suffit pas encore à obtenir, par simple condensation, du tétrachlorure de carbone pur; il y a encore des vapeurs de chlorure de soufre entraînées. Pour s'en débarrasser, on admet les vapeurs qui sortent du premier plateau supérieur de la colonne *J*, dans le cylindre *K* qui la surmonte et qui est rempli de corps sphériques inattaquables à l'acide chlorhydrique (billes de verre, de grès ou de porcelaine) à parois très unies et de grosseurs convenablement choisies. A la partie supérieure de ce cylindre on fait arriver de la bêche *N* une pluie d'une lessive alcaline à une température supérieure à celle de condensation des vapeurs de tétrachlorure de carbone. On obtient ainsi un lavage énergique très méthodique et continu des vapeurs de tétrachlo-

ture de carbone. Le chlorure de soufre et ses produits de décomposition s'écoulent sous forme de bouillie à la partie inférieure par le syphon *q*. Les billes à surface très polie ont pour but de diviser le gaz et la solution alcaline et de permettre à cette dernière d'enlever facilement, par frottement, les pellicules de soufre qui se forment continuellement à leur surface.

On remarquera que l'ensemble des dispositifs composés de la cornue *D*, de la colonne *J* et du cylindre *K* ont spécialement pour but d'opérer une rectification et un lavage méthodique et continu du tétrachlorure de carbone.

Les vapeurs qui se dégagent à la partie supérieure de cet appareil par le tube *t* se rendent ensuite dans l'analyseur composé de plusieurs réfrigérants, trois par exemple, figurés en *O*, *Q*, *R*, à circulation d'eau méthodique, dans chacun desquels on peut à volonté régler la température. Dans le premier *O*, le plus chaud, se condensent avec les premières vapeurs de tétrachlorure de carbone, l'eau entraînée. Dans le second *Q*, du tétrachlorure pur, et dans le troisième *R*, dont la température est la plus froide possible, les vapeurs de sulfure de carbone entraînées à travers l'appareil depuis la colonne à fabrication du tétrachlorure de carbone; ce liquide est ramené dans le récipient *k'* d'où il fait retour au robinet *r* par le tube *m* avec le liquide condensé en *k*, et les gaz non condensés s'échappent par le même tube de dégagement *l*, vu plus haut.

355.411. — **Ozoniseur électrique.**

PAR M. CARL ADOLPH SAHLSTROM.

Cette invention consiste en des perfectionnements apportés aux ozoniseurs électriques et son but est de réaliser un appareil simple et peu coûteux pour transformer en ozone l'oxygène de l'air ou une très grande partie de cet oxygène, d'autres buts étant de réaliser des organes simples pour assurer la circulation de l'air dans l'appareil et pour envoyer le courant d'ozone aux endroits où on le désire.

L'objet de l'invention consiste essentiellement en une électrode ou une série d'électrodes consistant chacune en une feuille de verre ou autre matière isolante, en un certain nombre de pointes reliées toutes électriquement par leurs bases et en contact avec le verre par leurs extrémités repliées; en une toile métallique appropriée, ou une série de pointes analogues de l'autre côté du verre et des organes pour relier électriquement l'une de ces électrodes de chaque

côté du verre aux conducteurs d'une source d'énergie appropriée, ce qui fait que quand le circuit est fermé, le courant passe des pointes à travers le verre et la décharge électrique se produisant en chaque point, convertit l'oxygène ambiant en ozone.

Aux dessins ci-joints :

Fig. 1 est une coupe longitudinale de l'une des formes les plus simples que peut prendre l'objet de l'invention.

Fig. 2 est une vue latérale d'une forme de l'appareil où les électrodes sont disposées autour d'un tube cylindrique en verre.

Fig. 3 est une vue en perspective d'une petite partie d'une des électrodes.

Fig. 4 est une vue en perspective de l'appareil complet réalisant l'invention.

Fig. 5 est une coupe du même appareil.

Fig. 6 est un schéma des connexions qu'on peut employer.

Fig. 7 est une forme d'électrode à courant alternatif.

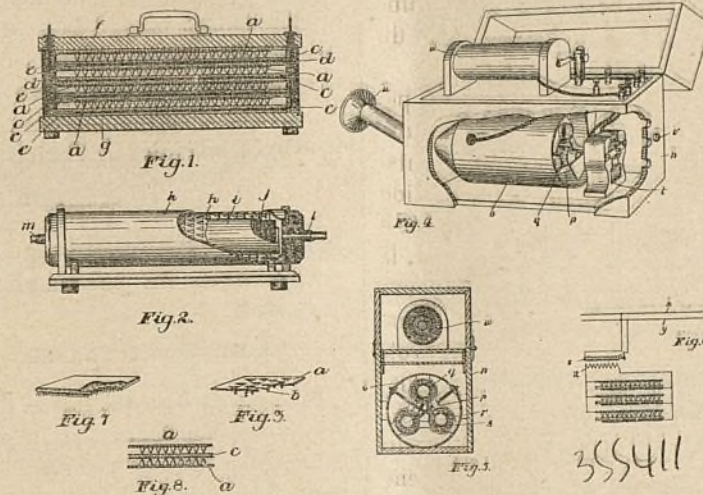
Fig. 8 est une disposition des électrodes à courant alternatif, où des électrodes semblables sont employées sur les deux faces de la plaque de verre.

Pour assurer la pureté de l'ozone produit, il est nécessaire que la résistance du courant électrique soit telle qu'on puisse employer un bas voltage, car un haut voltage chauffe non seulement l'appareil, mais aussi l'azote de l'air, ce qui produit des composés nitreux dangereux.

On sait que l'électricité s'écoule plus facilement d'une pointe aiguë que d'une surface plate ou ronde, c'est pourquoi dans cet appareil on emploie pour l'électrode positive une feuille métallique avec un grand nombre de pointes aiguës saillantes disposées de façon que l'air ait libre accès à chaque pointe. Pour arriver au meilleur résultat, il faut que chaque pointe touche réellement le diélectrique, car même une très mince couche d'air, qui est relativement un plus mauvais conducteur que le métal, empêche jusqu'à un certain degré le passage de l'électricité et tend à produire des étincelles, rendant ainsi l'ozone produit impur. On arrive à cela en formant les électrodes d'un corps flexible avec plusieurs languettes estampées hors de celui-ci vers le bas, grâce à quoi une faible pression sur l'électrode amènera chaque pointe en contact avec le diélectrique. Pour cette raison, il est nécessaire que chaque languette se terminant en une ou plusieurs pointes tout en ayant une flexibilité suffisante, soit assez forte pour supporter la pression nécessaire. Dans certaines limites, le ren-

dement de l'électrode varie directement en proportion du nombre de pointes en contact avec le diélectrique. La disproportion des pointes employées est, dans ce but, telle qu'elle donne le plus grand nombre de pointes possible tout en réservant les moyens de libre accès pour l'air autour de chaque pointe.

Dans la fig. 1 est représentée une forme d'exécution de l'invention où *a a a a* sont quatre des électrodes de la forme inventée et qui est jugée préférable pour employer dans des machines de ce genre.



matière appropriée. Sur l'autre face de chaque plaque de verre isolante se trouve une deuxième électrode *d* qui, pour la simplification de l'exposé, sera considérée comme négative; les électrodes *a* étant, dans ce cas, positives. L'électrode négative *d* peut être construite suivant une forme analogue à *a*, mais comme en pratique, il est impossible de disposer les plaques d'électrodes de telle façon que les pointes de chacune d'elles se trouvent exactement en face l'une de l'autre, une électrode en toile métallique est préférable. Comme le courant suit toujours le plus court chemin, la plus faible différence de distance entre les pointes opposées diminue le rendement de l'appareil. Sous l'électrode négative en toile métallique *d* se trouve une plaque isolante *e* en verre ou autre matière semblable. Puis il y a une autre électrode positive *a*, une feuille de verre *c*, une électrode négative *d*, et ainsi de suite. Ces électrodes sont placées toutes entre les plaques supérieure et inférieure *f* et *g* et, par une pression convenable sur ces plaques, les pointes des électrodes peuvent être toutes pressées en contact parfait avec le verre de manière à ne pas avoir d'intervalle d'air entre les pointes et la surface du verre. Les électrodes posi-

Dans la fig. 3, on voit une petite partie d'une des électrodes et on peut se rendre compte qu'elles consistent en une feuille de métal mince ayant des pointes triangulaires *b* estampées et retournées vers le bas. Ces languettes triangulaires sont pliées suivant un certain angle sur la verticale de manière à maintenir élastiquement le contact avec le diélectrique. Ces pointes sont toutes montées de manière à être en contact avec les feuilles isolantes *c* de préférence en verre, mais, si on le désire, en une autre

tives sont toutes reliées électriquement à la borne positive d'une source appropriée d'énergie électrique et les électrodes négatives à la borne négative et, quand on emploie un voltage suffisamment haut, on voit que le courant passe à travers les plaques isolantes en verre des pointes de l'électrode positive au point le plus voisin de celui où l'électrode négative est en contact avec la plaque de verre isolante. A chacun de ces points des électrodes, il y a une petite étincelle bleue ou décharge, qu'on peut voir si la machine fonctionne dans l'obscurité et le résultat en est que partout où cette flamme apparaît, l'oxygène de l'air se transforme en ozone, de manière qu'en employant un très grand nombre de pointes, on verra facilement que l'air dans une chambre peut être très rapidement ozonisé.

Dans la forme d'exécution pour courant alternatif (fig. 2), l'électrode extérieure *h* est placée autour d'un tube de verre cylindrique *i*, à l'intérieur duquel est logée l'électrode intérieure *j* qui peut être en toile métallique ou construite d'une façon semblable à l'électrode extérieure, comme le montre le détail fig. 3. Il y a une boîte de verre tubulaire d'enveloppe extérieure *k* dont les extrémités sont fermées

par des moyens appropriés. L'air est refoulé à travers la machine, entre par le tube *l* et sort par le tube *m* et, dans son passage, une grande partie de l'oxygène contenu dans cet air est transformé en ozone.

Dans la fig. 4 où est représenté un appareil complet, *n* est une boîte dans laquelle est logé un récipient cylindrique *o* contenant des châssis appropriés *p* à ses extrémités, disposés pour recevoir un certain nombre de tubes cylindriques *q* munis d'électrodes *r* et *s* respectivement, qui peuvent être semblables pour la forme à celles décrites ci-dessus. Un ventilateur *t* se trouve dans le récipient et peut être actionné électriquement, envoyant ainsi un courant d'air à travers l'appareil, air qui sort par le tube *u* et qui entre par les trous *v* de la boîte. Un transformateur survolteur approprié ou bobine d'induction *w* se trouve sur le couvercle du récipient, de sorte que l'appareil peut être relié aux fils de ligne ordinaires d'un réseau à incandescence et qu'un voltage suffisamment élevé peut être produit pour faire passer le courant à travers l'isolant entre les électrodes positives et négatives.

La disposition des fils, fig. 6, montre les conducteurs ordinaires *x*, *y* d'un circuit d'éclairage à incandescence. A ces fils est relié le primaire de la bobine d'induction ou du transformateur survolteur. Le secondaire 3 est relié à une des extrémités aux bornes positives ou électrodes de la machine et l'extrémité opposée du secondaire est reliée aux électrodes négatives.

On a constaté en pratique qu'une machine construite comme il est expliqué ci-dessus a un bon rendement pour ozoniser l'oxygène de l'air et si on la place dans une chambre et si on la fait marcher pendant un temps relativement court, le pourcentage d'ozone dans la chambre augmente sensiblement en peu de temps.

On verra donc que la machine combinée suivant l'invention produira l'ozone à un prix tellement bas qu'il sera accessible de tous ceux qui voudront employer l'ozon pour un usage quelconque. Mais la machine est applicable à plusieurs usages qui ont la plus grande importance, principalement pour le traitement de l'anémie, car on a constaté par expérience que les anémiques voyaient leur état s'améliorer par suite du fonctionnement de la machine dans leurs chambres pendant une demi-heure ou une heure par jour; comme on le sait très bien, l'ozon est l'un des meilleurs agents de destruction des germes de maladies et des matières animales ou végétales

impures contenues dans l'air. L'ozone produit par la machine peut aussi servir à purifier l'eau et à d'autres usages.

Jusqu'à présent, il a été presque impossible d'employer industriellement l'ozone à ces usages; avec l'appareil décrit ci-dessus il est produit à si bas prix qu'on peut l'employer industriellement pour ces usages et pour d'autres.

Il est bien entendu que les détails de construction des machines représentées pour réaliser l'invention sont d'importance secondaire, le caractère principal de l'invention étant l'électrode formée d'un grand nombre de pointes reliées électriquement entre elles et en contact, par leurs extrémités, avec des feuilles de verre ou d'autres matières isolantes ayant d'autres pointes semblables de l'autre côté.

355.121. — Teinture et scrétage des peaux, rognures de peaux et poils par vaporisation.

Par MM. CHARLES PICHARD et EMILE PICHARD.

On a effectué jusqu'alors la teinture et le scrétage des peaux à la main, par brossage, cette opération ayant pour but de relever les poils pour faciliter l'imprégnation de la peau par l'azotate de mercure ou autre produit, pour scréter, ou par les matières colorantes, pour teindre.

La présente invention a pour objet l'application de la vaporisation à la teinture et au scrétage des peaux.

Cette application peut s'effectuer à l'aide de la machine représentée à titre d'exemple sur le dessin annexé.

Pour fixer les idées, on décrira cette machine appliquée au scrétage des peaux, mais il est entendu, toutefois, que la même machine peut servir aussi bien à la teinture.

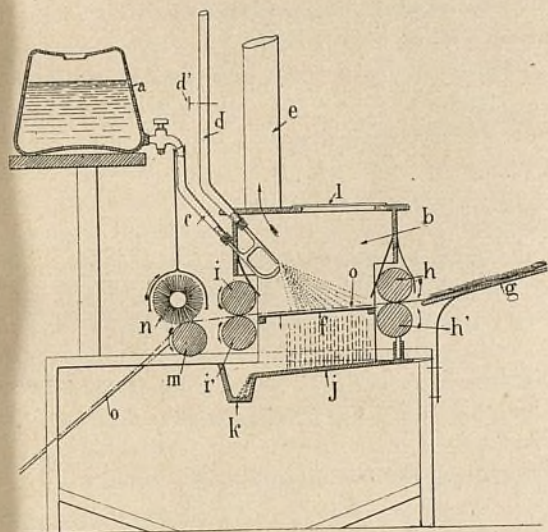
Cette machine comporte essentiellement un récipient *a* contenant l'azotate de mercure ou autre liquide à injecter pour scréter les peaux. Le liquide est amené dans une chambre *b* par un conduit *c* dont l'extrémité est voisine de celle du tube *d* qui amène l'air comprimé.

La chambre *b* est munie d'une cheminée d'aspiration *e* et comporte antérieurement une grille *f*.

Les peaux disposées en *g* sont poussées à la main jusqu'à ce qu'elles soient saisies entre les rouleaux *h* *h'*; livrées alors à elles-mêmes, elles passent dans la chambre *b*, puis d'autres rouleaux *i* *i'* les

prennent à la sortie de cette chambre avant que leur tête ait abandonné les rouleaux précédents.

Dans son passage dans la chambre *b*, chaque peau se présente la queue la première de façon à ce que l'air comprimé venant du tube *d* rebrousse les poils, tout en vaporisant le liquide amené par le tube *c*.



Pendant tout le parcours de la peau de *h* en *i*, la peau et les poils se trouvent soumis au jet de liquide finement divisé. On fait pénétrer le liquide plus ou moins profondément dans les poils en donnant plus ou moins de pression d'air; à cet effet on peut munir le conduit d'air comprimé *d* d'un robinet de réglage *d'*; le liquide en excédent passe à travers la grille *f* et s'écoule par le plan incliné *j* dans la gouttière *k*. Les vapeurs noires qui, autrement, s'échapperaient par les organes de la machine communiquant avec la chambre *b* et se répandraient dans l'atmosphère, s'échappent par la cheminée d'aspiration *e*.

Dans le secrétage, certains des produits injectés étant corrosifs, la chambre *b* est rendue complètement étanche et, dans ce cas, le dessus de ladite chambre peut être muni d'une ouverture avec glace mobile permettant l'inspection du travail.

À leur sortie de la chambre *b*, les peaux passent sur un cylindre *m* pendant que les poils sont lissés par une brosse circulaire *n* tournant en sens contraire du rouleau. Après avoir suivi le trajet figuré sur le dessin annexé par le trait *o*, les peaux quittent alors la machine.

La même machine peut servir à la teinture des peaux; soit des peaux entières, soit des poils seulement sur une certaine hauteur. Le récipient *a* reçoit,

dans ce cas, les matières colorantes servant à la teinture.

On peut avoir à traiter, le cas échéant, des poils séparés de la peau et des morceaux, déchets ou rognures de peaux, la machine qui vient d'être décrite permet ce traitement en prévoyant un alimenteur qui pousse les poils ou déchets de peaux sur un moulinet ou tout autre organe approprié, intérieur à la chambre *b*, qui divise la masse de façon à la soumettre dans les meilleures conditions, à l'action du jet de liquide.

On peut encore plus simplement faire passer les poils ou déchets sous le jet de la machine au moyen d'un tablier sans fin sur lequel on les étale à la main, ce tablier partant d'un rouleau fixé à la tablette *g*.

Enfin, cette machine, qui n'est décrite que comme exemple de réalisation pratique du procédé faisant l'objet de l'invention, peut subir toutes modifications ou recevoir toutes adjonctions propres à parfaire l'exécution du travail et en à augmenter la production.

355.252. — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique,

Par M. Louis BROCHON.

La production de l'acide sulfurique immédiatement à un degré de concentration élevé, au point de se rapprocher de l'anhydride ou même de l'atteindre, présenterait un intérêt positif si elle pouvait être réalisée dans des conditions vraiment industrielles et économiques: d'abord parce qu'elle dispenserait de la concentration des acides faibles, ensuite parce qu'elle rendrait d'un usage courant un agent chimique jusqu'ici trop coûteux.

Le procédé qui fait l'objet de l'invention donne la solution pratique de cette question: il consiste essentiellement à opérer la combustion du soufre dans les conditions de pression et température nécessaires pour la rendre complète, afin de transformer ce soufre, en une seule réaction, en anhydride sulfurique.

Dans la fabrication de l'acide sulfurique, telle qu'on l'a faite jusqu'ici en partant du soufre ou des pyrites, on s'est attaché à préparer de l'acide sulfureux (qui est, presque exclusivement, le produit de la combustion de ces matières à la pression atmosphérique) et l'on a ensuite oxydé cet acide, soit par les réactions complexes des chambres de plomb, soit par simple contact, à la température nécessaire, en présence d'un corps catalytique tel que la mousse de platine. Dans ce cas une purification sérieuse de

l'acide sulfureux doit précéder la réaction afin d'éviter l'obstruction rapide des pores de la substance catalytique.

En fait, la mousse de platine, ou autre substance catalytique employée, n'agit probablement que par la condensation des gaz acide sulfureux et air, d'où il résulte que ceux-ci, se trouvant en présence en masses plus concentrées, réagissent plus énergiquement l'un sur l'autre.

En mettant ces gaz en contact sous pression, on peut obtenir, d'après le présent procédé, et sans matières catalytiques, le même résultat.

D'autre part, étant donné la température de dissociation de l'acide sulfurique, la chaleur de formation de l'anhydride SO_3 (nombre de calories développées par la combinaison complète d'un équivalent de soufre avec trois équivalents d'oxygène) et enfin les chaleurs spécifiques de l'anhydride SO_3 et de l'azote, on arrive à cette conclusion que dans les conditions ordinaires, cette combinaison donnant naissance à l'anhydride, porterait le mélange d'azote et d'acide sulfurique produit à une température supérieure à celle de la dissociation de cet acide sulfurique.

On aurait donc la destruction d'une proportion considérable du produit.

Dans la mise en œuvre du procédé, il pourra donc devenir nécessaire d'éviter cette élévation de température excessive en absorbant une partie de la chaleur dégagée. On peut arriver à ce résultat de plusieurs façons ; la plus pratique semble être d'augmenter plus ou moins la proportion d'air introduit dans l'appareil par rapport à la quantité de soufre ou de pyrite brûlée.

Le calcul indiquerait, en tenant compte des chaleurs spécifiques, l'excès théorique exact d'air qu'il serait nécessaire d'introduire pour que la masse n'atteigne pas la température de dissociation de l'acide sulfurique. Il est évident que ce n'est là qu'une indication théorique et que, en pratique, plusieurs circonstances — pureté des matières premières, températures initiales, déperditions de chaleur par l'enveloppe de l'appareil, état hygrométrique de l'air, etc. — influent considérablement sur les quantités relatives à mettre en présence.

Il est évident aussi que l'humidité contenue éventuellement dans le soufre ou dans les pyrites et surtout l'état hygrométrique de l'air employé, ont une répercussion immédiate, non seulement sur la marche et le réglage de la fabrication, mais aussi et surtout sur la concentration du produit qui s'éloigne

d'autant plus de l'anhydride que les matières premières contiennent plus d'eau.

Pour l'exécution du procédé, on peut utiliser des appareils des formes les plus diverses. Le dessin ci-joint représente, à titre d'exemple, celui qui, aux essais, a donné les meilleurs résultats.

La figure 1 est une coupe longitudinale, montrant la disposition générale ; la figure 2 donne le détail du bouchon d'entrée dans le tube.

Cet appareil consiste essentiellement en un tube T de matière inattaquable par l'acide sulfurique, même à de hautes températures (du grès par exemple). Le diamètre et la longueur de ce tube peuvent varier dans de grandes proportions ; l'inventeur en a employé notamment de cinq centimètres de diamètre sur un mètre de long pour brûler du soufre, et de plus longs pour brûler des pyrites.

Ce tube, de forme cylindrique, est fretté de façon à pouvoir supporter les pressions élevées qu'il est destiné à subir ; par exemple, le tube est entouré d'une enveloppe en fer bourrée d'un mastic d'amiante et d'un silicate ou d'une pâte de sulfate de baryte.

Les deux extrémités du tube sont rodées à l'intérieur et bouchées à frottement doux par deux bouchons spéciaux.

A l'entrée du tube (gauche de la fig. 1) se trouve le bouchon A représenté à plus grande échelle à la figure 2. Ce bouchon est cylindrique à l'extérieur de façon à s'ajuster, avec ou sans garniture, sur le tube T. Il est foré, suivant son axe et de part en part, d'un trou cylindro-conique dont la petite base est du côté de l'intérieur du tube T. Ce bouchon peut être fait de la même manière que le tube T, en grès par exemple. A l'intérieur du trou cylindro-conique de cette pièce A et sur le même axe, est disposé un tube B, par exemple en acier, se terminant par un ajutage *b*. Cet ajutage *b* a la forme d'un bec de tuyère et laisse entre sa paroi extérieure et la paroi intérieure de la pièce A une ouverture annulaire. Des cales peuvent assurer le centrage de la pièce B dans la cavité de A.

Les deux ouvertures, c'est-à-dire : 1° l'ouverture annulaire entre les pièces A et B ; 2° l'ouverture circulaire *b* qui termine le tuyau B, sont reliées à la source commune d'air comprimé, indépendamment l'une de l'autre, avec chacune une valve spéciale, respectivement E et D.

Sur le tube B et entre l'ajutage *b* et la valve D destinée à régler l'arrivée d'air comprimé dans ce tube, est branché un conduit d'alimentation S pour introduire d'une manière régulière, dans le courant d'air

comprimé passant de D à b, des quantités convenables de soufre ou de pyrites en poudre. Bien des systèmes permettent de réaliser cette alimentation. On peut employer notamment une trémie à secousse (àne) comme celles qui servent à alimenter les moulins et qu'il suffit de renfermer dans un vase résistant relié à la source commune d'air comprimé.

A la sortie du tube T (droite de la fig. 1) se trouve un second bouchon C, disposé sur le tube T de la même façon que celui A. Il est simplement percé suivant son axe et de part en part d'un trou cylindrique ou non, mais dont la plus petite section est inférieure à la plus petite section du trou cylindro-conique de A. On peut même prévoir un dispositif de réglage permettant de faire varier cette section.

Le fonctionnement est le suivant :

1° Un mélange d'air et de soufre (ou de pyrites en poudre) s'écoule avec une grande vitesse par l'ajutage b ;

2° Une quantité d'air complémentaire s'écoule dans le même sens par l'espace annulaire qui entoure b ;

La quantité d'air arrivant par l'espace annulaire est réglée de façon à fournir, non seulement toute la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion complète ($S + 3O$) du soufre, mais aussi à régulariser la température de la réaction ;

3° Le soufre est brûlé sous pression dans le tube T. L'élévation de température de la masse par suite de la réaction même augmente le volume des gaz et tend encore à élever la pression du milieu ;

4° Le mélange résultant de l'opération s'écoule par le trou du bouchon C, dont la faible section s'oppose à l'écoulement des gaz et permet de conserver dans la cavité du tube T la pression reconnue la plus favorable ;

5° Ces gaz — c'est-à-dire un mélange d'acide sulfurique et d'air plus ou moins appauvri d'oxygène, et aussi, éventuellement, de proportions plus ou moins fortes d'acide sulfureux et même de vapeurs de soufre — sortent par le trou du bouchon C et sont refroidis le plus rapidement possible.

Le procédé suivant, indiqué à simple titre d'exemple, a permis d'abaisser instantanément le mélange à une température assez basse pour pouvoir l'introduire immédiatement dans des chambres de plomb condensatrices.

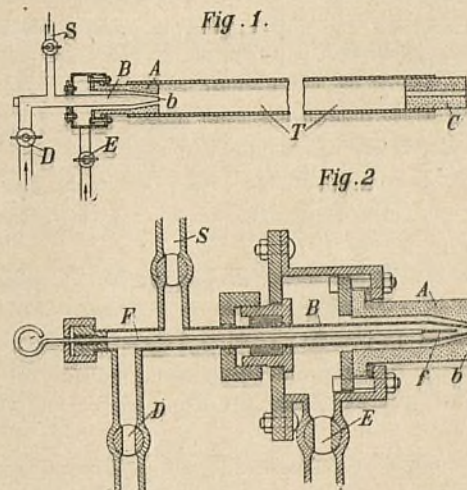
Ce procédé consiste à utiliser simultanément : 1° la détente des gaz sous pression ; 2° leur mélange avec une nouvelle quantité d'air froid.

Naturellement, lorsqu'on emploie des pyrites, le

mélange gazeux transporte de grosses quantités de cendres ; on évite alors un refroidissement immédiat trop complet, de façon à ce que les cendres puissent se déposer dans une première chambre, avant que n'ait lieu la condensation des vapeurs d'acide produit.

Pour mettre en marche l'appareil représenté aux dessins, on peut opérer comme suit : on retire en entier la pièce B et son tube d'adduction, ce qui est facile puisque l'ensemble est fixé à l'appareil par la garniture quelconque d'une boîte à étoupe ; on dépose une certaine quantité de soufre dans le tube T, on ouvre très faiblement la valve à air E, puis avec l'extrémité d'une tige de fer, rougie au feu, on enflamme le soufre.

On replace aussitôt la pièce B, on ouvre un peu plus l'arrivée d'air par la valve E, puis on alimente en matière combustible en même temps qu'on ouvre D, d'une manière graduelle, en augmentant peu à peu les introductions jusqu'à arriver à l'allure voulue.



Il sera bon de se baser, pour la construction de l'appareil, sur les remarques suivantes : L'ajutage B doit être d'un diamètre très faible et sa paroi doit être mince, de telle sorte que, celle-ci étant refroidie par le courant d'air de la section annulaire, le mélange d'air et de soufre qui passe dans le tube B soit toujours en contact immédiat avec une surface trop froide pour que la flamme puisse se propager en arrière de b.

L'exiguïté du trou b pourrait avoir des inconvénients : ce trou pourrait se boucher fréquemment et ne se prêterait qu'à un débit trop faible.

On peut remédier à ces inconvénients en prenant le tube B d'un diamètre beaucoup plus fort et en le munissant d'une aiguille intérieure *f* qui transforme son orifice circulaire *b* en une section annulaire fort étroite. Cette aiguille peut avantageusement être exécutée en porcelaine et munie d'un certain nombre d'arêtes longitudinales, hautes de un demi-millimètre à un millimètre et demi, qui, venant s'appliquer à l'intérieur de l'orifice *b*, réduisent à ce chiffre de un demi-millimètre à un millimètre et demi la largeur de cette nouvelle ouverture annulaire.

Cette aiguille *f* en porcelaine est par exemple reliée à une tige mince F qui, passant en arrière, dans une garniture à pression, permet de retirer ladite aiguille de temps à autre et de nettoyer ainsi, par un fort courant d'air, aussi bien la paroi interne de B que la surface de l'aiguille même.

Dans les appareils de faible puissance et pour lesquels une ouverture circulaire unique est, malgré la faiblesse de son diamètre, suffisante pour l'alimentation, il est encore préférable de conserver cette disposition de l'aiguille centrale ; mais alors c'est simplement une tige métallique, passant comme ci-dessus, dans une garniture à pression, et pouvant prendre un mouvement de va-et-vient suivant son axe, lui permettant de pénétrer jusque dans l'ajutage B et de le débarrasser en cas de besoin. Dans ce cas, cette aiguille, à la position de repos, est tirée assez en arrière pour qu'elle ne diminue en rien la section de l'orifice *b*.

Pour opérer le réglage de la marche de l'appareil il suffit de se baser sur l'examen du mélange sortant en C ; avec un peu de pratique, l'apparence seule des gaz, lorsqu'ils arrivent dans des appareils de condensation, permet d'obtenir les meilleurs rendements possibles.

Ces rendements, c'est-à-dire la proportion d'acide sulfurique obtenue par rapport à la quantité d'acide sulfureux produit, sont essentiellement variables suivant la pression. Les essais ont montré que le rendement devient intéressant avec une pression de dix atmosphères environ. Les conditions locales pourront déterminer dans chaque cas quelle sera la marche la plus économique à réaliser, et si une plus grande compression de l'air sera, à ce point de vue, plus intéressante qu'un excès de production d'acide sulfureux, ce dernier conservant bien entendu toujours la valeur habituelle de ce composé.

Bien entendu les matières dont l'appareil peut être construit, ses dimensions relatives et absolues, sa disposition peuvent être variées à l'infini. Le tube

décrit peut revêtir toute autre forme, être horizontal, vertical ou incliné, à section variable, etc., il peut même se transformer en une chambre, etc.

Les accès de gaz, l'alimentation en soufre ou en pyrites, peuvent être modifiés. Par exemple on peut faire arriver dans l'appareil de la vapeur de soufre obtenue en vaporisant le soufre extérieurement à l'appareil, ou bien en l'introduisant fondu dans un tube concentrique au tube T et dans lequel la vaporisation se produit par la chaleur même développée par la réaction.

De même le mode de condensation des produits, quel qu'il soit et qu'il permette ou non de recueillir l'acide anhydre pur (ce qui suppose le desséchement préalable des matières mises en présence) n'est qu'un accessoire du procédé. Il en est de même pour la purification éventuelle des produits obtenus.

355.367. Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Cie. — Procédé pour la préparation d'éthers d'aminoalcools nouveaux.

355.378. Broeker. — Procédé d'un traitement du grain.

350.189. Harding. — Préparation et utilisation de sels doubles de l'acide hydrosulfureux et d'un autre acide.

356.086. Société dite Milwaukee Evaporatore Co. — Evaporateur pour le traitement des lessives de savon de rebut.

350.200. Société Farbeurke vorm Meister Lucius et Brüning. — Procédé pour purifier l'ortho-nitro-luène.

355.782. Filhox (J.). — Appareil à refroidir et condenser les vapeurs par évaporation.

355.725. Dutronchet (F. E.). — Application et disposition nouvelles d'un aggloméré.

355.783. Raison sociale Kochler. — Procédé pour la production de colorants soufrés bruns.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.